



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA-CSIC**

TESIS DOCTORAL

**COMPLEJOS DE HIERRO CON
LIGANDOS BISIMIDOILPIRIDINA
PARA LA POLIMERIZACIÓN DE
OLEFINAS**

Antonio Marcos Naz Lucena

Sevilla, 2016



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DE SEVILLA-CSIC**

COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS BISIMIDOILPIRIDINA PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctor en Química

Fdo.: Antonio Marcos Naz Lucena

Los Directores:

Fdo.: Juan Cámpora Pérez

Fdo: Dra. Pilar Palma Ramírez

INDICE

Índice

Abreviaturas empleadas.....	1
Consideraciones generales.....	5

INTRODUCCIÓN.....9

A) DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES DE POLIMERIACION DE OLEFINAS:

BREVE RESEÑA HISTÓRICA..... 11

A.1) Catalizadores heterogéneos de polimerización.....	11
A.2) Catalizadores de polimerización homogéneos.....	14
A.2.1) Catalizadores metalocénicos.....	14
A.2.2) Catalizadores no metalocénicos.....	19

B) CATALIZADORES DE HIERRO EN LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS.....20

B.1) El elemento hierro en catálisis.....	20
B.2) Primeros catalizadores de hierro en polimerización de olefinas.....	21
B.3) Complejos 2,6-bis(imino)piridina (BIP) de Fe en la polimerización de olefinas.....	23
B.3.1) Década de los 90's: Descubrimiento y potencial.....	23
B.3.2) Síntesis de ligandos BIP.....	23
B.3.3) Síntesis, estructura y propiedades magnéticas de los complejos de hierro y cobalto con ligandos BIP.....	27
B.3.4) Polimerización de etileno de complejos de hierro y cobalto con ligandos BIP.....	32
B.3.5) Oligomerización de etileno con complejos de hierro y cobalto con ligandos BIP.....	37

C) EI PARAMAGNETISMO Y LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....40

D) BIBLIOGRAFÍA.....47

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

[I] PARTE I: SCREENING DE LIGANDOS BIP Y COMPLEJOS DERIVADOS.

ESTUDIOS DE POLIMERIZACIÓN.....51

[I.1.] SÍNTESIS DE LIGANDOS BIP Y DE SUS COMPLEJOS DERIVADOS.....53

1. Síntesis de ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina (BIP).....	53
1.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos.....	54
1.2 Síntesis de ligandos BIP no simétricos.....	55
1.3 Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP.....	58
1.4 Modificación del anillo central de los ligandos BIP.....	61
2. Síntesis y caracterización de los complejos de hierro	
Y cobalto basados en ligandos BIP.....	64
2.1. Síntesis directa de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ desde	
los correspondientes ligandos.....	64
2.2. Caracterización de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$.	
a) Aspectos Estructurales.....	68
b) Propiedades. magnéticas, espectros electrónicos/vibracionales...	71
c) Espectros de resonancia magnética nuclear.....	73
2.3. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ por métodos “plantilla”.....	80
2.4. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP.....	87
2.5. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los	
complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$	92

[I.2.] ESTUDIOS SOBRE LA POLIMERIZACIÓN DEL ETILENO. DESARROLLO DE UN SISTEMA CATALÍTICO DUAL $\text{FeCl}_2(\text{BIP})/\text{metalloceno}$93

1. Selección de los catalizadores de hierro.	96
a) Influencia de los grupos arilo del ligando BIP.....	96
b) Efectos de la modificación	
del anillo de piridina y de las cadenas α -imina.....	101
c) Otras consideraciones.....	107
2. Catalizadores Duales $\text{Fe(BIP)}_2\text{-metalloceno}$	
para la producción de polímeros bimodales.....	110

[II] PARTE II: ESTUDIO DEL FENÓMENO DE ESTEREOISOMERÍA DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS BIP.....115

[II.1.] Introducción.....	117
[II.2.] Isomería rotacional en 2,6-diiminopiridinas (BIP).....	120
[II.3.]Atropoisomería de los complejos de Fe-BIP:	
Estabilidad relativa e interconversión.....	128
[II.4.] Asignación de la estructura a los isómeros.....	138
[II.5.] Mecanismo del proceso de giro.....	142
[II.6.] Modelos computacionales de la isomería syn-anti.....	145
[II.7.] Experimentos de polimerización de propileno.....	149
BIBLIOGRAFÍA DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	153

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES159

[III].0. CONSIDERACIONES GENERALES.....	161
[III].1. PREPARACIÓN DE COMPLEJOS $\text{FeCl}_2\text{THF}_{1,5}$ / FeCl_2 DME.....	163
[III].2.SÍNTESIS DE LIGANDOS 2,6-BIS(IMIDOIL)PIRIDINA (BIP).	
2.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos.....	165
2.2. Síntesis de ligandos BIP no simétricos: Método doble condensación.....	169
2.3. Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP.....	174
2.4. Modificación de los sustituyentes α -imino	
(tipo silóxido) en los ligandos BIP.....	177
a.1) Preparación de ω -siloxihaloalcanos.....	178
a.2) Preparación de ligandos BIP.....	181
a.3) Desprotección de L32 y L34 para preparar L37.....	184
2.5. Modificación del anillo central de los ligandos BIP.....	185

[III].3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO Y COBALTO BASADOS EN LIGADOS BIP

3.1. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP simétricamente sustituidos.....	191
3.2. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP no simétricos con $\text{Ar} \neq \text{Ar}'$ *.....	193
3.3. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino distintos de Me.....	194
3.4. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP que presentan sustituyentes ω -alcoxialquilo o ω -hidroxialquilo en la función imina.	195
3.5. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP modificados en el anillo central de piridina.....	196
3.6. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con estructura simétrica por métodos “plantilla”.....	199
3.7. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con estructura no simétrica por métodos “plantilla”.....	202
3.8. Complejos de $\text{Fe}(\text{III})$ con ligandos BIP: Síntesis de complejos $\text{FeCl}_3(\text{BIP})$	206
3.9. Complejos de $\text{Fe}(\text{III})$ con ligandos BIP y ligandos catecolato.....	207
3.10. Reducción de complejo catecolato $\text{Fe}(\text{tetraclorocatecolato})(\text{BIP})$	209
3.11. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$	210

[III].4.- PREPARACIÓN DE COMPLEJOS CON DIFERENTE PROPORCIÓN DE ISÓMEROS.....

[III].5.-PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO (Parte I de Resultados y Discusión).....

[III].6. PROCEDIMIENTO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO. (Parte II de Resultados y Discusión).....

[III].7. ESTUDIOS CINÉTICOS.....

[III].8. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.....

TABLAS DE DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS.....

TABLAS DE RMN.....

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

Abreviaturas empleadas**a) Abreviaturas generales**

α	indicador de posición (primera)
β	indicador de posición (segunda)
γ	indicador de posición (tercera)
η	indicador de la hapticidad de un ligando
Me	metilo, $-\text{CH}_3$
ⁱ Pr	isopropilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
ⁿ Pr	<i>n</i> -propilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Ph	fenilo, $-\text{C}_6\text{H}_5$
^t Bu	<i>tert</i> -butilo, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
ⁿ Bu	<i>n</i> -butilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Et	etilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Mes	mesitilo, 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_2$
R	alquilo
Ar	arilo
Py	piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
THF	tetrahidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Et_2O	éter etílico (dietil-éter), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
MMAO	metilaluminoxano modificado
ins.	insoluble
inact.	inactivo
ν	frecuencia de tensión de un enlace (cm^{-1})
IR	infrarrojo
μ	momento magnético
m.B	magnetón de Bohr
ORTEP	tipo de representación de datos cristalográficos (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program)

Abreviaturas

Lig.	Ligando
T. reac.	Tiempo de reacción
Rto.	Rendimiento

b) Abreviaturas para resonancia magnética nuclear (RMN)

δ	desplazamiento químico (en ppm)
ppm	partes por millón
s	singlete
sa	singlete ancho
d	doblete
t	triplete
c	cuartete
q	quintete
sept	septete
m	multiplete
C_{ar}	carbono cuaternario
$^nJ_{AB}$	constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados n enlaces

CONSIDERACIONES GENERALES

En el pasado, se emplearon términos como "Edad de Piedra, Edad del Fuego, Edad de los Metales..." para describir diferentes etapas de la historia en función de los materiales que los seres humanos han usado para sobrevivir y mejorar sus condiciones de vida. Se podría decir que en la actualidad nos encontramos inmersos en una "edad del plástico", una época marcada por el desarrollo de polímeros artificiales destinados a sustituir materiales cuya extracción del medio natural no resulta sostenible, y diseñados para poseer propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas y ópticas que nos permitan usarlos en innumerables funciones. Entre los plásticos, las poliolefinas ocupan un papel central, y el más común de esos polímeros es el polietileno, material que la Industria Química produce en escala de millones de toneladas cada año.¹

La polimerización de monómeros de olefinas surge en los años 50, tras el descubrimiento de los catalizadores heterogéneos por Karl Ziegler.² Sin embargo, no es hasta los años 80 cuando se desarrollan nuevos catalizadores homogéneos de tipo metalocénico, que poseen grandes ventajas para su aplicación industrial.³ En la década de 1990, M. Brookhart desarrolla los catalizadores de polimerización de olefinas basados en complejos de Ni y Pd con ligandos α -diimina,⁴ los cuales poseen actividades catalíticas comparables con los metalocenos. Este descubrimiento sirvió de acicate para que muchos otros investigadores centrasen su interés en el desarrollo de nuevos tipos de catalizadores para la polimerización de olefinas, y así, en los últimos años de la década, el propio Brookhart y V. C. Gibson describieron, de manera prácticamente simultánea,⁵ un nuevo tipo de catalizadores basados en complejos de hierro estabilizados por ligandos 2,6-bis(imidilo)piridina (BIP), cuya extraordinaria actividad catalítica, versatilidad, y ausencia de problemas ligados a la toxicidad del metal, atrajeron de manera inmediata el interés general.

El desarrollo de nuevos catalizadores industriales para la polimerización de etileno constituye un proceso por fases, la primera de las cuales consiste en el desarrollo a escala de laboratorio de un catalizador que sea capaz de producir el polímero que se desea. Esta fase incluye una etapa de muestreo o "*screening*" en la que se realizan de manera sistemática modificaciones en la estructura del catalizador y se estudia que el efecto que tales modificaciones ejercen sobre su actividad catalítica y la estructura del polímero obtenido. Una vez se determinan las modificaciones necesarias para lograr los

parámetros deseados, se pasa a una segunda fase en la cual se desarrollan las características técnicas del proceso para su aplicación a una escala industrial. La tercera fase sería la explotación comercial del producto.

La presente tesis surge de la colaboración realizada entre nuestro grupo de investigación y la empresa REPSOL-YPF en el principio de la década del 2000. Se trataba de un proyecto global, que abarcaba el diseño, de un nuevo tipo de catalizador para la producción de polietileno con un uso específico, la fabricación de conducciones para cables eléctricos. El objetivo implicaba el uso de un nuevo tipo de catalizador homogéneo dual, es decir, constituido por dos componentes catalíticos distintos, cada uno de los cuales da lugar a un polímero diferente. Uno de los componentes era un catalizador de tipo metalocénico, y el otro era un catalizador de hierro con ligandos BIP del tipo descrito por Brookhart y Gibson. La combinación de ambos polímeros da lugar a un material poliolefínico compuesto, dotado de las propiedades deseadas. El trabajo que llevamos a cabo se centró en el desarrollo del segundo componente, cuyas propiedades (actividad, tipo de polímero generado) se ajustaron de manera precisa para que fuesen la contrapartida exacta de las del catalizador metalocénico. La presente Memoria describe los principales aspectos de los trabajos que condujeron al resultado deseado, como algunos otros que, sin corresponder al desarrollo tecnológico, produjeron resultados científicamente relevantes para el campo de los catalizadores de polimerización de olefinas.

La tesis está formada por un único capítulo, el cual consta de dos partes diferenciadas. En la primera parte se abordan los aspectos sintéticos de la fase de *screening* de ligandos de tipo BIP y sus complejos derivados. En nuestros laboratorios se ha realizado su síntesis y caracterización a través de distintas rutas y en las plantas piloto de la empresa REPSOL se han realizado las pruebas de polimerización que han ido seleccionando el catalizador obtenido. Una vez determinado cual/es eran los catalizadores adecuados, se aborda el aumento de escala del catalizador. Se describen asimismo algunos de los principales estudios sobre la actividad de los catalizadores. Una gran parte de estos estudios fueron llevados a cabo en la compañía REPSOL, de manera independiente al presente trabajo, pero debido a la estrecha relación de ambas partes del desarrollo tecnológico, aportamos una descripción de las principales

conclusiones de este estudio, el cual resulta esencial para proporcionar una visión completa del desarrollo y de la lógica interna del proyecto.

En la segunda parte se presenta un estudio completo del fenómeno de estereoisomería detectados cuando los ligandos BIP poseen sustituyentes diferentes en las posiciones orto de los anillos aromáticos (N-arilos). La necesidad de llevar a cabo este estudio surgió de manera natural durante el estudio sistemático de nuevos catalizadores por RMN. Aunque la aparición de isomería geométrica podría haber sido predicha desde un principio, cuando abordamos el proyecto no existían precedentes al respecto, ya que la naturaleza paramagnética de los catalizadores disuadía a muchos investigadores de estudiar los espectros de este tipo de complejos. El esclarecimiento del comportamiento espectroscópico de los complejos que presentan una sustitución no simétrica absorbió una parte importante de nuestros esfuerzos, y contribuyó de manera significativa al resultado final del proyecto aportándole una nueva dimensión de interés tanto tecnológico como académico.

La presente Tesis comienza con una Introducción General donde se hace a breve reseña histórica de los catalizadores homogéneos para la polimerización de olefinas, seguida de revisión bibliográfica más detallada sobre los catalizadores de Fe con ligandos BIP, para concluir con una descripción de los aspectos esenciales que resultan imprescindibles para abordar el estudio de los espectros de RMN de los complejos paramagnéticos. A continuación se realizará la Discusión de los Resultados obtenidos en las dos partes anteriormente mencionadas. La Tesis concluye con una sección dedicada a los Materiales y Métodos Experimentales. Las referencias bibliográficas se han añadido de manera independiente a cada sección, apareciendo al final de cada una de ellas.

REFERENCIAS

¹ a) Whiteley, K. S., *Polyethylene*, en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online. DOI: 10.1002/14356007.a21_487.pub2 b) Strong, A. B. *Plastics, Materials and Processing*. Pearson-Prentice Hall, 2006.

² G. Wilke, *Karl Ziegler – The Last Alchemist*, en *Ziegler Catalysis, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*. G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Britzinger, eds. Springer, 1995.

³ *Metallocene-Based Polyolefins, Preparation, Properties and Technology*. J. Scheirs, y W. Kaminsky, eds. Wiley, 1999.

⁴ Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.

⁵ a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7143. b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 848.

INTRODUCCIÓN

A) DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES DE POLIMERIACION DE OLEFINAS: BREVE RESEÑA HISTÓRICA.⁶

Las poliolefinas son polímeros artificiales que se obtienen a partir de monómeros olefínicos sencillos, como el etileno o el propileno, que la industria petroquímica produce en grandes cantidades a partir del petróleo. Para llevar a cabo el encadenamiento de estos monómeros, es necesario el uso de catalizadores desarrollados específicamente con este fin. La evolución de la tecnología de catalizadores de polimerización de olefinas a lo largo de la segunda mitad siglo XX ha permitido el desarrollo de un gran mercado de polímeros, habitualmente conocidos de forma coloquial como "plásticos", los cuales cubren un amplísimo abanico de aplicaciones. En las últimas décadas se ha producido una aceleración muy notable en el desarrollo de dichos catalizadores tanto desde un punto de vista teórico como tecnológico.

A.1) Catalizadores heterogéneos de Polimerización

La primera variante del polietileno con uso práctico fue el polietileno de baja densidad (LDPE), el cual fue descubierto en la compañía británica ICI (Imperial Chemical Industries) hacia 1935, y tuvo un gran impacto en los primeros pasos de la electrónica durante los años de la II Guerra Mundial. El LDPE es un material de aspecto céreo que se produce cuando el etileno se somete a presiones y temperaturas muy elevadas (unos 250 °C y más de 2000 atmósferas). La producción del LDPE precisa instalaciones muy costosas, y sus usos son muy limitados debido a su baja resistencia mecánica. En la década de 1950 se descubrieron los primeros catalizadores de polimerización de olefinas, capaces de polimerizar el etileno, el propeno y otras olefinas bajo condiciones de presión y temperatura moderadas.

Cuando investigaba la reacción de los alquilos de aluminio con etileno, el investigador alemán Karl Ziegler descubrió de manera fortuita que, en determinadas condiciones, el resultado de la reacción era diferente del habitual, produciéndose una cantidad muy significativa de buteno. Al investigar el origen de este fenómeno, descubrió que estaba causado por la presencia de pequeñas cantidades de sales de níquel,

procedentes de la limpieza de los reactores de acero en los que se llevaba a cabo la reacción.⁷ Al reaccionar con los alquilo de aluminio, las sales de níquel producen un catalizador muy efectivo que induce la dimerización del etileno para dar buteno, un fenómeno que se ha venido a conocer como “efecto níquel”.⁸ Investigando este fenómeno, Ziegler estudió diversos sistemas catalíticos basados en la interacción de los compuestos organoaluminicos con sales de metales de transición. La combinación del TiCl_4 con un alquilo de aluminio (AlMe_3 , AlEt_3 , AlClMe_2 ...) da lugar a un tipo de catalizador diferente, que polimeriza el etileno formando polímeros de elevado peso molecular. A diferencia del LDPE, que está constituido por cadenas ramificadas, este nuevo material contiene cadenas polímeras lineales de elevado peso molecular, y presenta una mayor densidad (polietileno de alta densidad o HDPE) por lo que presenta una resistencia mecánica muy superior, apropiada para muchos y diversos usos. Poco después, el italiano Giulio Natta observó que los catalizadores de polimerización descubiertos por Ziegler polimerizan también el propileno.⁹ Bajo determinadas condiciones, el polietileno se polimeriza además de manera estereoselectiva, dando lugar así a un polímero dotado de propiedades mecánicas superiores, el polipropileno isotáctico. Desde 1955 hasta la actualidad, se han desarrollado sucesivos perfeccionamientos de los catalizadores de Ziegler-Natta, tales como la adición de bases de Lewis, que mejora la estereoselectividad del proceso de polimerización o la distribución de pesos moleculares, o la introducción de cloruro de magnesio como un soporte para el catalizador. Estos avances históricos se presentan de manera resumida en la Figura 1.

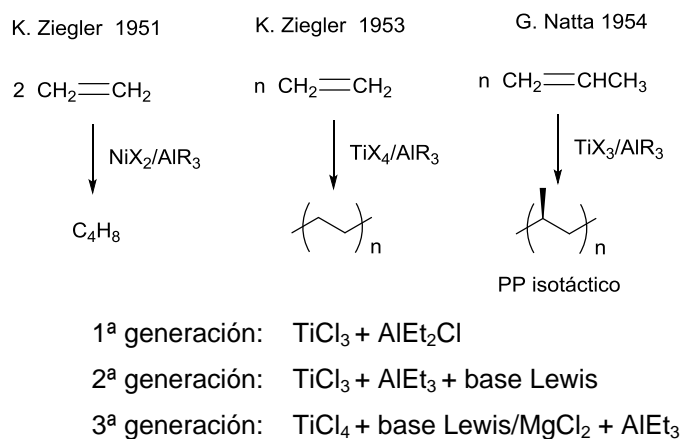
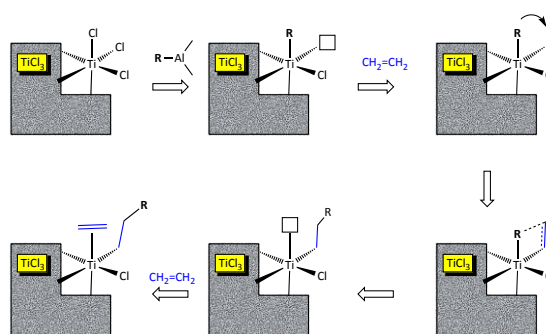


Figura 1. Desarrollo de los catalizadores comerciales de Ziegler-Natta.

Aproximadamente al mismo tiempo que se desarrollaban las aplicaciones comerciales de los catalizadores de Ziegler-Natta, la compañía Phillips desarrollaba otro tipo de catalizador heterogéneo para la polimerización del etileno, basado en óxido de cromo inmovilizado sobre un soporte compuesto por sílice y alúmina.¹⁰ Bajo las condiciones del proceso, el cromo se reduce formando una especie activa, cuya naturaleza es aún objeto de debate.¹¹

El estudio del mecanismo a través del cual operan los catalizadores de polimerización se ve complicado por el hecho de que en estos tipos de catalizadores existen múltiples tipos de centros activos, cuya caracterización estructural no es fácil, y, por supuesto, se encontraba fuera del alcance de las técnicas disponibles en los años centrales del Siglo XX. En 1964, E. J. Arlman and P. Cossee propusieron el mecanismo que se muestra en el Esquema 1, el cual permite explicar los principales hechos observados hasta aquel momento:¹² Estos autores postularon la formación de cadenas orgánicas directamente enlazadas a los átomos metálicos situados en la superficie del catalizador sólido. Además, es necesario que en los centros activos exista una vacante de coordinación a la cual pueda acceder la molécula de olefina mediante una interacción π . La migración del grupo alquilo sobre la olefina coordinada al metal tiene como resultado la inserción de esta última en el enlace M—C, y con el consiguiente aumento de longitud de la cadena en dos unidades de carbono. Al mismo tiempo, el proceso de inserción genera una nueva vacante de coordinación, lo cual permite que el proceso se repita un número indefinido de veces, para tejer una molécula polímera de alto peso molecular.

**Esquema 1**

A.2) Catalizadores de polimerización homogéneos

Como hemos mencionado en la sección anterior, las técnicas disponibles hacia la mitad del Siglo XX no permitían el estudio directo de los mecanismos de reacción que operan en los sistemas heterogéneos, como los de Ziegler-Natta, o el catalizador de Phillips. Por esta razón, algunos investigadores volvieron su atención hacia los compuestos organometálicos, cuya química se comenzaba a desarrollar por aquella época, como un modelo más adecuado para estudiar los procesos de polimerización de olefinas. El propio Natta, en Italia, y D. S. Breslow, en el centro de investigación de la compañía británica Hercules, centraron su atención en los sistemas de tipo metalocénico (Figura 2), cuya estructura y propiedades habían sido revelados recientemente por los estudios de Wilkinson, Cotton y Fischer.¹⁵

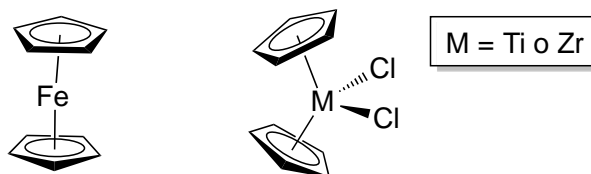


Figura 2. Metalcenos: Izquierda, ferroceno (investigado por Wilkinson, Cotton y Fischer); Derecha, metalcenos de elementos grupo IV (cloruro de titanoceno, cloruro de circonoceno). Las propiedades del cloruro de titanoceno como catalizador de polimerización fueron investigadas por Natta y Breslow.

A.2.1) Catalizadores metalocénicos

Los estudios de Natta¹⁶ y de Breslow¹⁷ se centraron en el cloruro de titanoceno. Estos investigadores observaron este complejo reacciona con alquilos de aluminio como el AlEt_3 o el AlClEt_2 , originando sistemas catalíticos solubles capaces de polimerizar el etileno, si bien con actividades muy inferiores a las de los sistemas heterogéneos. Estos sistemas no eran capaces de polimerizar el propeno.

Hacia 1973, Reichert y Meyer descubrieron que la actividad catalítica de estos sistemas se incrementa de manera muy notable en presencia de pequeñas cantidades de agua.¹⁸ Breslow y Long estudiaron en detalle el efecto del agua (el apelativo "*water effect*" seguía la tradición del "*nickel effect*" de Ziegler), y lo atribuyeron a la los productos hidrólisis de la hidrólisis del alquilo de aluminio, los aluminóxanos.¹⁹ En 1983, Kaminsky y Sinn introdujeron el uso del metilaluminóxano (MAO).²⁰ El MAO es un agente activante muy poderoso que, en combinación con los catalizadores metalocénicos, en particular los de circonio (cloruro de circonoceno y sus derivados), da lugar a catalizadores muy activos, los cuales superan incluso los mejores catalizadores heterogéneos comerciales.

Los aluminóxanos son compuestos orgánicos que contienen subunidades $[-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-]$ (Figura 3).²¹ En concreto, el MAO es una sustancia polímera u oligómera de composición $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$. El que se obtiene por la hidrólisis controlada del AlMe_3 tiene valores de n típicos entre 5 y 20. Aunque el MAO ha sido objeto de numerosas investigaciones, su estructura continua siendo mal conocida. Se han realizado diversas propuestas, entre las cuales se encuentran estructuras lineales (1), cíclicas (2) o bidimensionales (3). Por el contrario, se ha logrado determinar estructura de algunos aluminóxanos que contienen grupos R voluminosos,²² las cuales poseen una estructura semejante a una jaula (5). Inspirado en este último resultado, Sinn²³ ha propuesto para el MAO una estructura tridimensional (4) cuya fórmula, $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6]_4$, está de acuerdo con la composición asignada a esta sustancia por investigadores de la compañía Abermarle sobre la base de estudios de RMN.²⁴ El MAO tiene algunos inconvenientes: es poco soluble en disolventes hidrocarbonados alifáticos, y sus disoluciones se deterioran con el tiempo. Otros aluminóxanos más solubles son los que se obtienen por la hidrólisis del trietilaluminio o el tri(isobutil)aluminio, pero estos compuestos no son agentes activantes tan eficaces como el MAO. La compañía Akzo-Nobel ha desarrollado una variante del MAO (MAO modificado, MMAO) que se obtiene por la hidrólisis de una mezcla de trimetil y triisobutilaluminio, la cual es más soluble y presenta una estabilidad térmica mejorada, al tiempo que mantiene una capacidad como agente activador similar a la del MAO convencional.

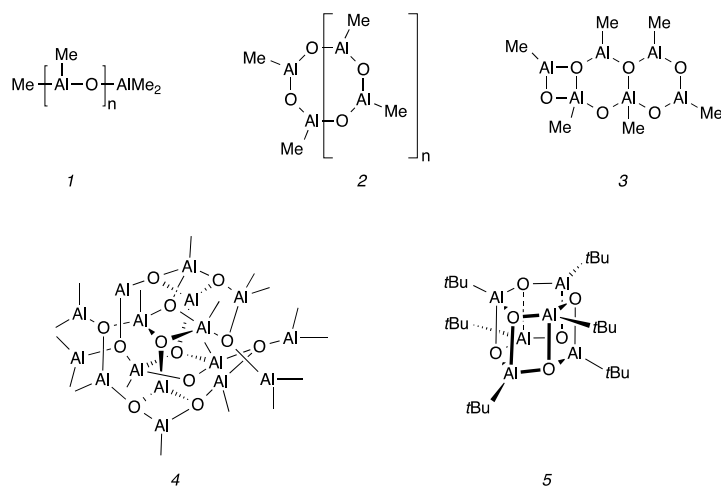
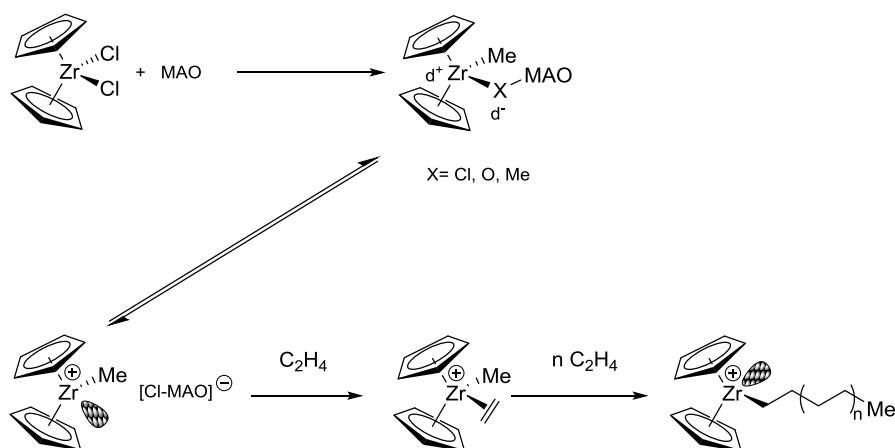


Figura 3. Posibles estructuras del MAO y otros aluminoxanos.

Se piensa que, en líneas generales, la función del MAO como agente activador es cualitativamente similar a la de otros alquilos de aluminio. Como se muestra en el Esquema 2, esta implica diferentes acciones: 1) como agente alquilante, intercambia los ligandos haluro presentes en el precursor catalítico por CH_3 , generando enlaces metal-carbono reactivos y 2) actúa también como un ácido de Lewis, arrancando un ligando aniónico del metal, y generando con ello la vacante necesaria para que el monómero pueda acceder al centro metálico. Se piensa que una de las razones por las cuales el MAO es particularmente eficaz es que el tamaño del anión que resulta del proceso de abstracción del ligando es muy voluminoso, lo cual dificulta que dicho anión pueda interaccionar con el complejo catiónico, en competencia con el monómero. Dicho de otro modo, la causa principal por la cual los alquilos de aluminio convencionales no activan de manera eficaz los metalocenos se encuentra en la formación de pares iónicos de contacto, que se comportan como "especies durmientes" o temporalmente inactivas.^{25,26} Además, el MAO y otros agentes activadores actúan eliminando las trazas de aguas y otras impurezas que son perjudiciales para el proceso de polimerización.

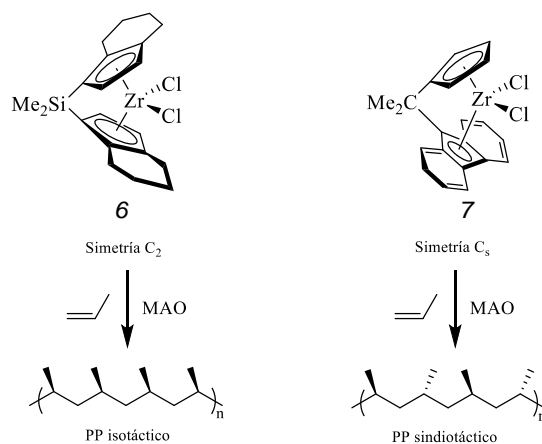


Esquema 2: Sistema metaloceno/MAO

A diferencia de los catalizadores heterogéneos, en los catalizadores de tipo molecular la actividad catalítica puede ser desempeñada por una única especie química, cuyo centro activo se encuentra perfectamente definido. Eso permite controlar mejor las propiedades del catalizador, y a través de este, la estructura y propiedades del producto. Al menos en teoría, el diseño racional de los catalizadores permite diseñar de antemano la estructura química del catalizador y, al menos en teoría, adaptar de manera racional este diseño del catalizador para producir polímeros cuya estructura y propiedades se adapten a las necesidades impuestas por su aplicación. Por ejemplo, sabemos que el peso molecular de los polímeros se incrementa al aumentar el tamaño de los sustituyentes presentes en los ligandos ciclopentadienilo de los metalocenos, ya que el mayor impedimento estérico dificulta el proceso de terminación de la cadena a través de reacciones de eliminación de hidrógenos β .

Sin duda, uno de los hitos más relevantes, no solo en el campo de los catalizadores de polimerización de olefinas, sino en el de la catálisis homogénea en general, es la síntesis racional de catalizadores de polimerización estereoselectivos. Como mencionamos anteriormente, Natta descubrió que los catalizadores de polimerización heterogéneos son capaces de polimerizar el propileno con un cierto grado de estereoselectividad, originando polipropileno con carácter predominantemente isotáctico. El responsable del stereocontrol en estos catalizadores es la propia cadena

polímera enlazada al metal, ya que el centro asimétrico que se genera en cada inserción migratoria de propileno dirige la estereoquímica de la inserción en la siguiente (*chain end control*). Sin embargo, la síntesis de catalizadores moleculares permite diseñar el centro activo de tal manera que la geometría de los ligandos que rodean al metal sea el principal factor en el control de la estereoselectividad de la inserción del monómero (*enantiomorphic site control*). A mediados de la década de 1980, J. A. Ewen²⁸ y H. H. Britzinger²⁹ diseñaron nuevos derivados metalocénicos en los que un puente enlaza ambas unidades de ciclopentadienilo (*ansa-metalocenos*), de tal manera que se genera un entorno de geometría rígida en torno al centro metálico, la cual dirige la estereoselectividad de la inserción del monómero (Esquema 3). Cuando el metaloceno presenta simetría C_2 (6), la influencia estérica de los ligandos determina que dichas inserciones favorezcan siempre la generación de una cierta configuración en los centros quirales de la cadena polímera, de tal modo que el polímero que resulta es isotáctico. La potencia del concepto de estereocontrol a través de la configuración del centro activo se sustancia en la capacidad de diseñar catalizadores capaces de imponer otras configuraciones a la cadena polímera. Así, Ewen demostró que el catalizador 7, en el que el puente *ansa* conecta un ligando Cp y otro de tipo fluorenilo produce un polipropileno predominantemente sindiotáctico.³⁰ El diseño de nuevas arquitecturas moleculares ha permitido acceder a otros tipos de polipropilenos con estereoquímicas bien definidas, como polipropileno hemi-isotáctico o los polímeros iso/sindiotácticos en estereobloque.³¹



Esquema 3

A.2.2) Catalizadores no metalocénicos

Entre los años 80 y 90 se desarrollaron otros sistemas catalíticos basados en los ligandos Cp y otros metales de transición como el cromo³² que a su vez tenían una estructura semejante a los denominados “catalizadores de geometría constreñida” (CGC). Estos CGC utilizaban centros metálicos elementos del grupo 4 y se aplicaban en la copolimerización de etileno con α -olefinas superiores debido a que tienen una estructura más abierta que permite la incorporación del comonomero. Sin embargo, la tendencia en la década del 2000, ha sido estudiar sistemas catalíticos sin Cp y con una gran variedad de elementos de la serie de transición. La elevada oxofilia de los catalizadores de metales de transición de la zona izquierda de la tabla (Ti, Zr o Cr), constituye un veneno para la mayoría de las olefinas funcionalizadas a diferencia de la baja oxofilia que parecen presentar elementos de la zona intermedia de la tabla, sobre todo para la preparación de copolímeros de etileno con comonomeros polares. Hasta la década de 2000, existían pocas descripciones de catalizadores de metales “late-transición” para la polimerización de etileno y α -olefinas. Brookhart³³ y su grupo impulsaron el uso de metales como el Ni(II) y Pd(II) con la preparación de sus catalizadores catiónicos basados en ligandos α -diiminas para la polimerización de etileno³⁴, α -olefinas³⁵ y olefinas cíclicas y la copolimerización de olefinas no polares con una gran variedad de olefinas funcionalizadas.³⁶ Las tres características de estos catalizadores son:

1) La elevada electrofilia de los centros metálicos de níquel y paladio, lo que da lugar a una rápida inserción de la olefina, 2) el uso de ligandos con sustituyentes voluminosos que favorece la inserción frente a la transferencia de cadena y 3) el empleo de contraiones no coordinantes que generan un sitio de coordinación para la olefina.

Una de las ventajas de estos ligandos, es la posibilidad de regular sus características electrónicas y estéricas mediante la modificación de los sustituyentes del esqueleto diimina y los arilos. Además de los catalizadores de polimerización catiónicos, también se han desarrollado complejos de Ni eléctricamente neutros con estos ligandos que en presencia de un cocatalizador como el MAO, presenta una elevada actividad.

B) CATALIZADORES DE HIERRO EN LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

B.1) El elemento hierro en catálisis

En las consideraciones generales hicimos referencia a situar el momento actual como una época que gira entorno al desarrollo de los materiales plásticos como sustitutos de los materiales que nos ofrece la naturaleza como recursos. Este periodo en el que nos encontramos necesita solucionar problemas medioambientales relacionados con el desarrollo sostenible que implica un menor consumo de energía, eliminar la dependencia de los recursos fósiles, salvaguardar el medio ambiente sin perjuicio del desarrollo tecnológico y económico que exige nuestra sociedad. Es labor de la comunidad científica participar activamente en este modelo de desarrollo sostenible, con herramientas como la catálisis. Y precisamente un ejemplo de catálisis es la polimerización. Muchos de los catalizadores de polimerización más eficaces con lo que contamos en la actualidad contienen metales que son escasos, costosos y en ocasiones tóxicos (Ni, Pd) como componentes clave. Resulta interesante el desarrollo de nuevos catalizadores que eludan este tipo de problemáticas. Uno de ellos puede ser el hierro, se trata de un elemento químico que no ha sido muy utilizado en catálisis por su naturaleza magnética, debido posiblemente a la problemática que presenta la caracterización de sus compuestos. Sin embargo ocupa el cuarto lugar en abundancia de la corteza y es el segundo metal más abundante después del aluminio. La razón de esta abundancia en nuestro planeta y seguramente en otros planetas del universo radica en su formación inicial. El elemento hierro se genera en el interior de estrellas que poseen una masa 10 veces mayor que el Sol (estrellas masivas). Estrellas de tamaño intermedio tienen procesos de fusión en su interior desde el átomo de H, para formar He y así sucesivamente otros elementos en orden del número atómico hasta el elemento Carbono. Sin embargo, en las estrellas masivas el proceso de fusión sigue avanzando generando más elementos de la tabla periódica hasta llegar al Fe. El isótopo ^{56}Fe es el átomo más estable de la naturaleza y al contrario que los átomos de número atómico más pequeño, su fusión a elevadas temperaturas libera menos energía que la fisión de átomos más grandes. Esta es la principal razón por la que se cree que cuando en una

estrella masiva, la fusión alcanza la formación del hierro, el proceso de fusión se corta, ocurriendo un colapso gravitatorio en el que las fuerzas gravitatorias que se dirigen hacia el centro de la estrella son inmensamente superiores a las fuerzas expansivas generadas por las sucesivas fusiones. Sin fuerzas expansivas, el colapso de la estrella hacia el interior provoca una enorme acumulación de energía en una pequeña porción de volumen que deriva en una implosión y finalmente en la generación de una supernova. Esta supernova además de lanzar los elementos de la estrella en todas las direcciones del espacio, incluido el escaso hierro generado, eleva la temperatura y genera fusiones capaces de crear en cortos periodos de tiempo, el resto de los elementos de la tabla periódica. Esa es la razón por la que los metales preciosos son más escasos en la naturaleza en comparación con el hierro. Por lo tanto, el hierro constituye uno de los metales en los que deberíamos focalizar su uso para un mejor desarrollo sostenible.

B.2) Primeros catalizadores de hierro en polimerización de olefinas

En el campo de la polimerización de la olefinas, el elemento hierro en sus diferentes estados de oxidación no ha sido protagonista hasta la última década del siglo XX. Se pueden encontrar ejemplos anteriores en los compuestos preparados por Yong y Swif para la ciclooligomerización de isopreno y butadieno³⁷ en 1972 o en los trabajos de Yamamoto³⁸ para la polimerización de monómeros vinílicos como el acronitrilo o metil acrilato. Aunque nuestro campo principal de estudio se centrará en las olefinas etileno y propileno, en los últimos años han aparecido ejemplos de catalizadores de hierro empleados con otras olefinas. Por ejemplo, Gibson ha empleado α -diiminas, diaminas y difosfinas como ligandos bidentados para el hierro(II) en polimerización radicalaria controlada de estireno y monómeros de acrilato.³⁹ Dichos derivados α -diiminas (salvo $X=Cl$ y $R = ^iPr$ e iBu) son especies monoméricas paramagnéticas.

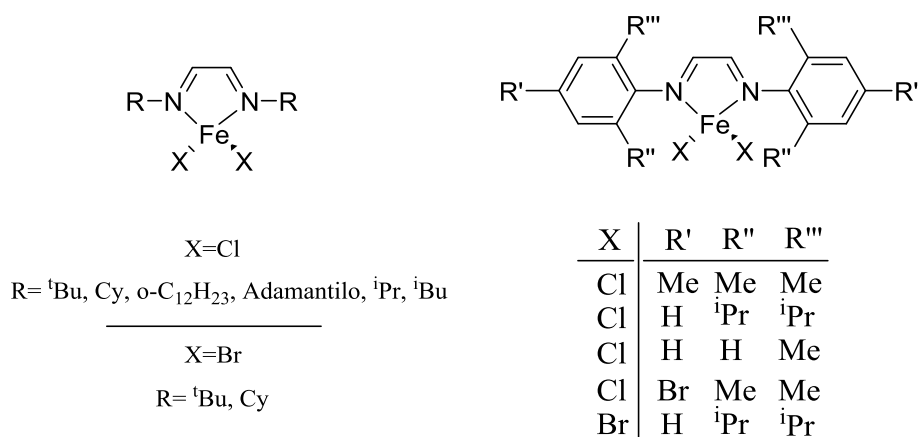


Figura 1: Algunas de las α -diiminas preparadas

Otro tipo de complejos, también empleados en la polimerización del estireno son los derivados halogenados de Fe(II) e Fe(III) coordinados con ligandos bis(oxazolina) que contienen dos átomos de nitrógeno imino fuertemente básicos (figura 2). El tamaño de dicho ligando puede estabilizar la coordinación pseudotetraédrica alrededor del centro metálico y favorecer una eficiente polimerización “atom-transfer radical” (ATRP) del estireno.

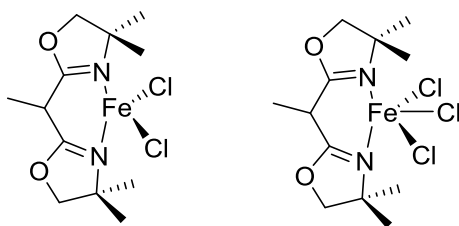


Figura 2

B.3) Complejos 2,6-bis(imino)piridina (BIP) de Fe en la polimerización de olefinas

B.3.1) Década de los 90's: Descubrimiento y potencial

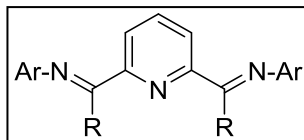
Sin embargo, el gran avance en polimerización de olefinas para los elementos del grupo 8 en los últimos 20 años, se ha basado principalmente en el desarrollo del sistema 2,6-bis(imino)piridina (BIP) para el hierro y el cobalto de manera simultánea por los grupos de Brookhart y Gibson. Los primeros descubrimientos estaban basados en ligandos BIP con sustituyentes voluminosos en los anillos. En el caso de hierro(II), este tipo de catalizador, activado con MAO, muestra una actividad extraordinariamente alta para la polimerización del etileno, produciendo polímero estrictamente lineal y con un elevado peso molecular⁴⁰. También es importante destacar que muestran una gran selectividad para la oligomerización de α -olefinas lineales cuando se emplean ligandos BIP con un solo sustituyente poco voluminosos⁴¹ o cuando el ligando contiene dos sustituyentes diferentes en la parte de la imina.⁴² El impedimento estérico aportado por los sustituyentes en el grupo nitrógeno imino donador, desempeña un papel importante en el control de la velocidad de propagación y la terminación de la cadena, afectando por tanto en la actividad y en el peso molecular del polímero. Además de la transferencia β -hidrogeno, también se produce transferencia de cadena al Al, lo que provoca la formación (generalmente) de polímeros con distribuciones bimodales y anchas de pesos moleculares (en presencia de altos niveles de MAO). Además del hierro y cobalto, los ligandos BIP pueden coordinarse a una variedad de metales de transición, tales como el Titanio, Zirconio, Hafnio, Vanadio, Cromo, Molibdeno, Niquel, etc... para generar precatalizadores que son activo en la polimerización de olefinas, cuando se activan con MAO o MMAO. Estos ligandos BIP muestran una interesante reactividad en presencia de agentes alquilantes clásicos. Sus diferentes posiciones⁴³ pueden ser atacadas sufriendo reacciones de alquilación, desprotonación, dimerización, etc...

B.3.2) Síntesis de ligandos BIP

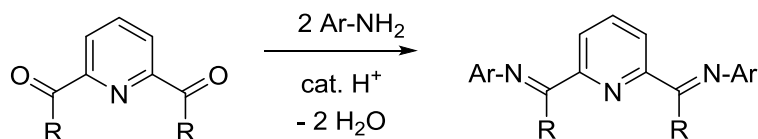
El primer ejemplo de un ligando de esta clase fue reportado por Busch and Stoufer,⁴⁴ con una bis(hidrazona)piridina, mientras que Lions and Martin⁴⁵ y después

Figgins y Busch⁴⁶ prepararon y caracterizaron una serie de bis(alquilimino)piridinas. El ligando bis(arilimino)piridina, $[2,6-(\text{ArN}=\text{CR})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]$ fue reportado por primera vez por Alyea y Merrel⁴⁷. Dentro de los ligandos clásicos BIP podemos hacer distinción entre los que poseen una estructura simétrica respecto al anillo de piridina y los que no son simétricos.

a) Simétricos



Dependiendo de los sustituyentes del carbono imínico (R) y los grupos arílicos usados (Ar), estos ligandos pueden ser clasificados en diferentes tipos. En el caso de los ligandos aldiminas (R=H) o acetiminas (R=Me), estos ligandos se pueden preparar por condensación de dos equivalentes de la anilina sustituida con un equivalente de 2,6-dicarboxaldehído o 2,6-diacetilpiridina respectivamente (Esquema 4). Se pueden usar diferentes condiciones y disolventes de reacción como disolvente polares (metano, etanol), apolares (tolueno, benceno); a distintas temperaturas; con adición de catalizadores ácidos (ac. Fórmico, acético, y p-toluensulfónico, e incluso retirando agua del medio de reacción para favorecer el proceso mediante un aparato Dean-Stard o a través de agentes deshidratantes (sulfato de sodio, tamices moleculares).

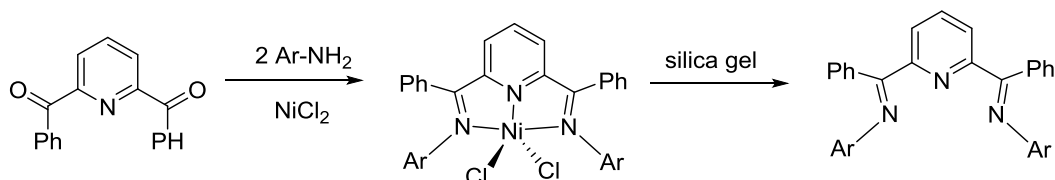


Esquema 4: Síntesis ligando BIP

En general, la preparación de los ligandos aldimina (R=H) suele ser mucho más sencilla que los ligandos cetimina (R=Me) que requieren en último caso, condiciones más duras y más cantidad de agentes ácidos catalíticos. Además los rendimientos de la síntesis depende la naturaleza de los sustituyente de los grupos arilos. Con grupos –OMe en las posiciones orto, los rendimientos pueden ser del 5 % en etanol, con ácido acético y tamiz molecular tras varios días; y del 80 % si se realiza en tolueno, con ácido

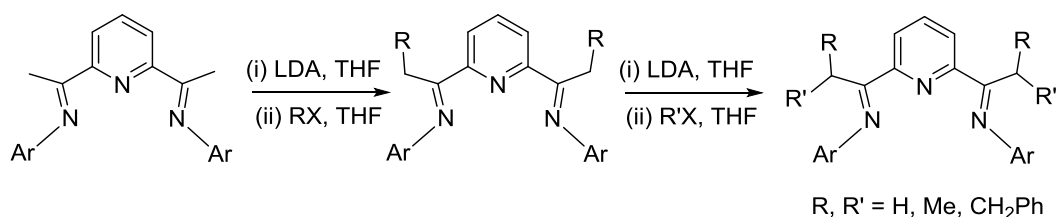
p-toluenosulfónico y en Dean-Stark en pocas horas⁴⁸. Los sustituyentes en el anillo aromático fuertemente electron-atractivos (F, CF₃, Cl y NO₂) suelen provocar bajos rendimientos del ligando BIP, posiblemente debido a baja nucleofilia de la correspondiente anilina. La síntesis del ligando con Ar=2,6-difluorofenilo, se obtiene con rendimientos del 65 % e las condiciones tolueno a 30-40° C, durante 24 h, y usando tamiz molecular mientras que en condiciones de Dean-Stark, a reflujo en tolueno y con ácido TsOH se alcanza sólo un 13 %.

Ligandos con R=etil, n-butil, 2-feniletil o fenil suelen producir reacciones de condensación con buenos resultados. Aunque hay casos, como R=Ph y Ar=2,4,6-trimetilfenilo en los que se han tenido que utilizar reacciones de “template” (esquema 5) para obtener rendimientos del ligando del 51 %⁴⁸

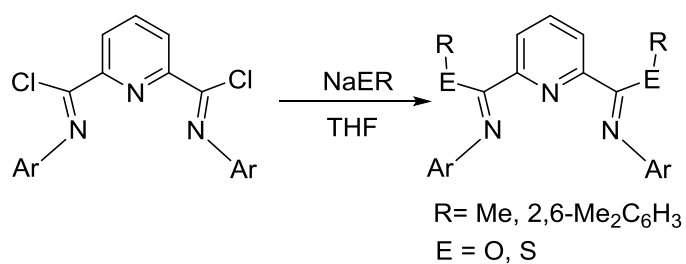


Esquema 5: Síntesis template del ligando BIP

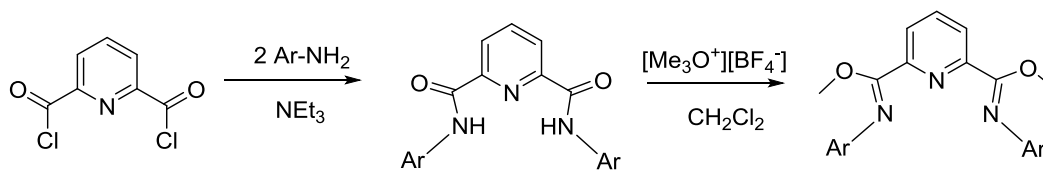
Se han descrito diferentes métodos para síntesis de ligandos cetimina con distintos sustituyentes en la posición del carbono α -imino (R distintos a H, o Me). El esquema 6 muestra un método diseñado en 2009 por Gibson⁴⁹ y col. que usa LDA (litiado de isopropilamida) como agente suave de alquilación. Los esquemas 7⁵⁰ y 8⁵¹ muestran la preparación de ligandos con heteroátomos en esa posición.



Esquema 6

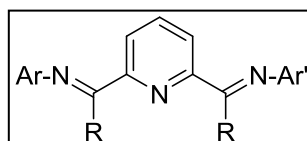


Esquema 7

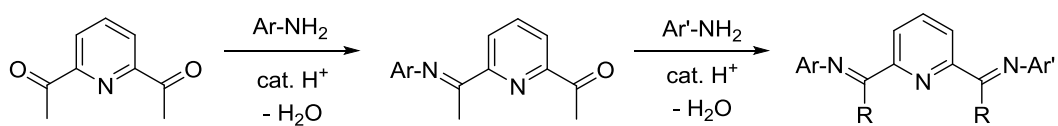


Esquema 8

b) No Simétricos





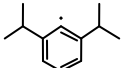

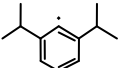

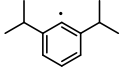





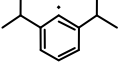
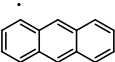


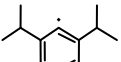



Este tipo de ligandos generalmente se preparan a través de consecutivas reacciones de condensación de la 2,6-diacetilpiridina con dos diferentes anilinas como se muestra en el esquema 9.



Esquema 9: Ruta 5 Ligando BIP

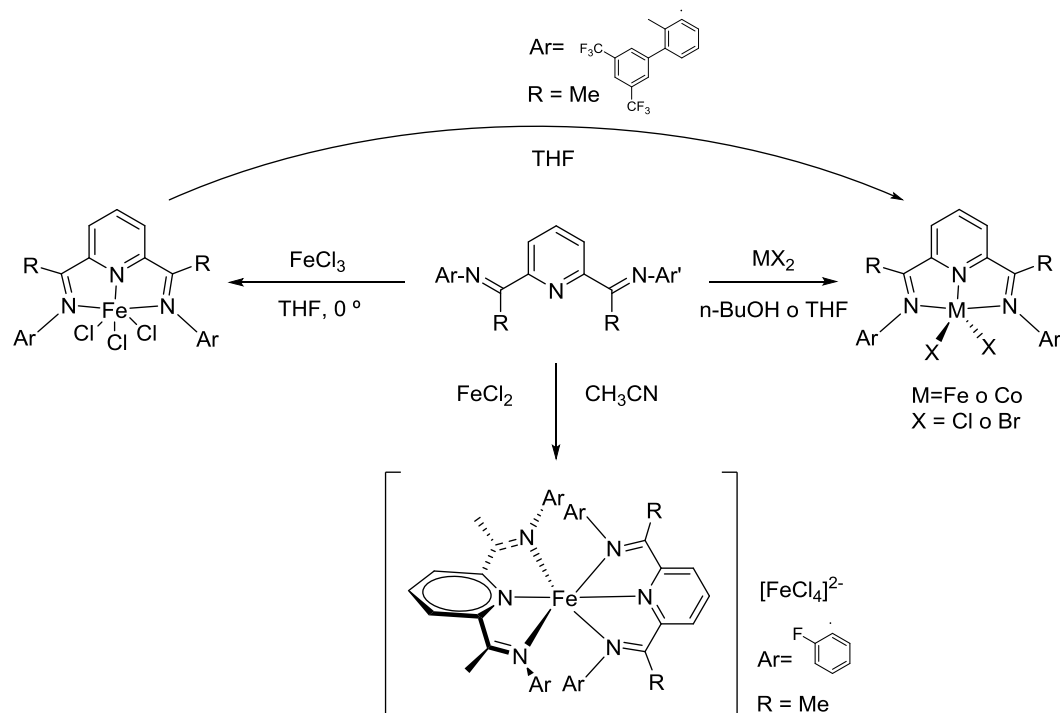
Hay descritos alrededor de una treintena de ligandos con este tipo de estructura algunos de los cuales se muestran en la siguiente tabla 1

Lig	Ar	Ar'	Rto (%)	Lig	Ar	Ar'	Rto (%)	ref
			78	52			20	58
			72	53			43	54
			69	53			-- ^a	55
			61	56			62	57
			20	58			57	59

La síntesis de estos complejos resulta en ocasiones poco selectiva tanto en la primera condensación y como en la segunda. Como puede ver en la tabla, en los casos ___ y ___ se obtienen rendimientos que no superan el 20 %.

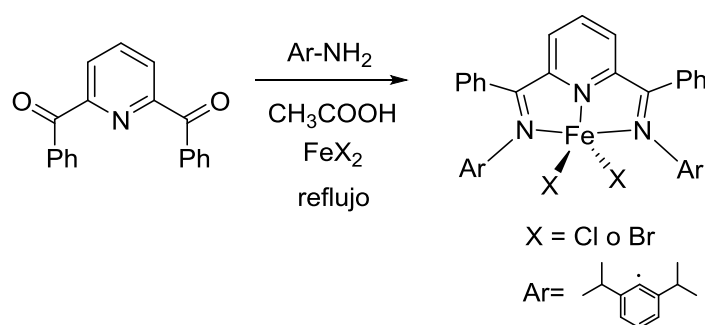
B.3.3) Síntesis, estructura y propiedades magnéticas de los complejos de hierro y cobalto con ligandos BIP

En general, como puede verse en el esquema 10, estos complejos son muy accesibles por tratamiento de los dihaluros de Fe(II) o Co(II) anhidros o hidratados (MX_2 o $\text{MX}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, donde $\text{M} = \text{Fe}$ o Co ; $\text{X} = \text{Cl}$ o Br) con los ligandos BIP en THF o n-butanol dando lugar estructuras del tipo $\text{MX}_2(\text{BIP})$. La misma reacción en presencia de FeCl_3 permite obtener compuestos similares con estructura $\text{FeCl}_3(\text{BIP})$. Los complejos de Fe(III) se pueden reducir en THF para formar los análogos de Fe(II). Por ejemplo, el complejo de $\text{FeCl}_3(\text{BIP})$ con $\text{Ar} = 2\text{-metil-3-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fenil}$, se reduce al derivado de Fe(II) tras una semana en agitación en THF. Se pueden formar complejos $[\text{FeL}_2]^{2+}[\text{FeCl}_4]^{2-}$ de tipo “bisligando” de Fe(II) según la polaridad de disolvente y los sustituyentes de los arilos en el BIP^{60, 61},

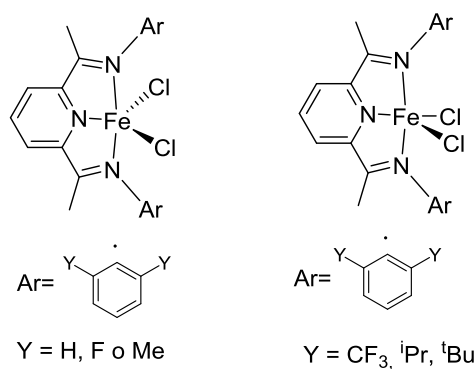


Esquema 10

Archer y col. describieron un protocolo “one-pot” para sintetizar complejos de Fe(II) con ligandos BIP (esquema 11)⁶².

**Esquema 11: “One-pot”**

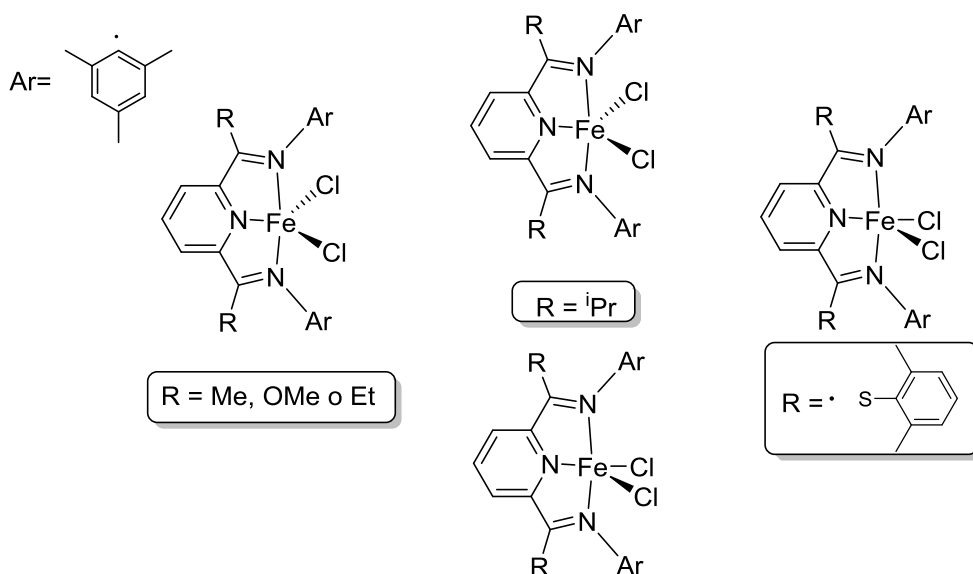
La difracción de rayos X de cristal simple permite determinar que los complejos de Fe(II) con ligandos BIP son isomorfos estructuralmente con los análogos de Co(II). Suelen presentar dos geometrías bien definidas dependiendo del volumen de los sustituyentes unidos a las posiciones orto de los anillos aromáticos (esquema 12):

**Esquema 12**

- Geometría bipiramidal trigonal distorsionada con sustituyentes poco voluminosos (H, F y Me). El nitrógeno de la piridina y los dos átomos de cloro se sitúan en un plano ecuatorial y los dos nitrógenos de la imina ocupan las posiciones axiales.

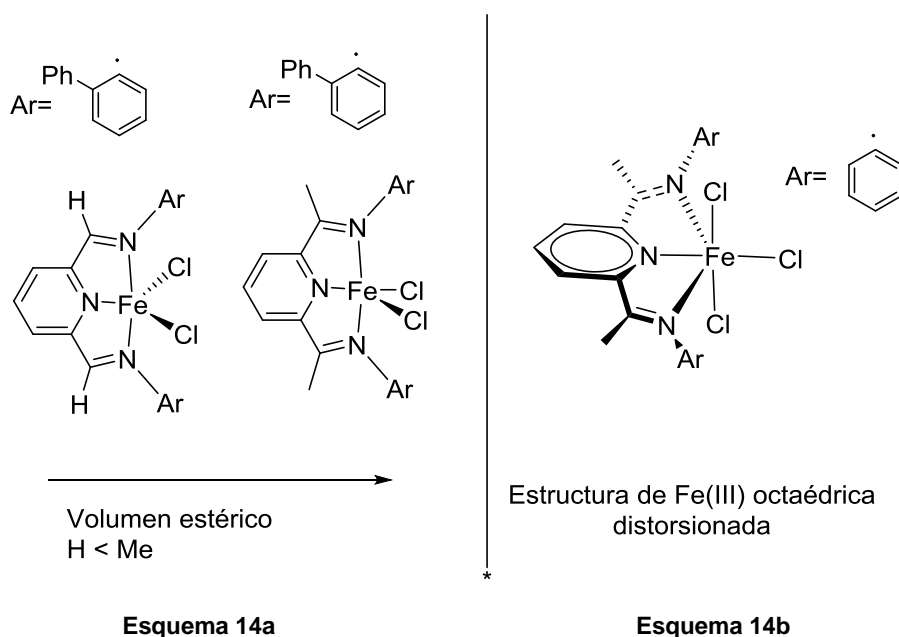
- Geometría piramidal cuadrada distorsionada con sustituyentes más voluminosos (por ejemplo CF_3 , ^iPr y ^tBu) con los tres nitrógenos y uno de los cloros formando la base y el cloro sobrante ocupando la posición apical.

Los complejos con ligandos BIP no simétricos, siguen las mismas reglas anteriores. Estas geometrías cambian de bipiramidal trigonal a piramidal cuadrada cuando aumenta el volumen de estos sustituyentes (esquema 13). Con un R intermedio (^iPr), se pueden obtener estructuras cristalinas con las dos estructuras.



Esquema 13

Como puede verse en el esquema 14a, los sustituyentes en el carbono α -imino también tiene influencia en la geometría de la molécula. Los complejos de Fe(III) con ligandos BIP suelen describir octaedros distorsionados donde los tres nitrógenos y uno de los átomos de cloro forman el plano ecuatorial y los otros dos átomos de cloro ocupan las posiciones axiales (esquema 14b).

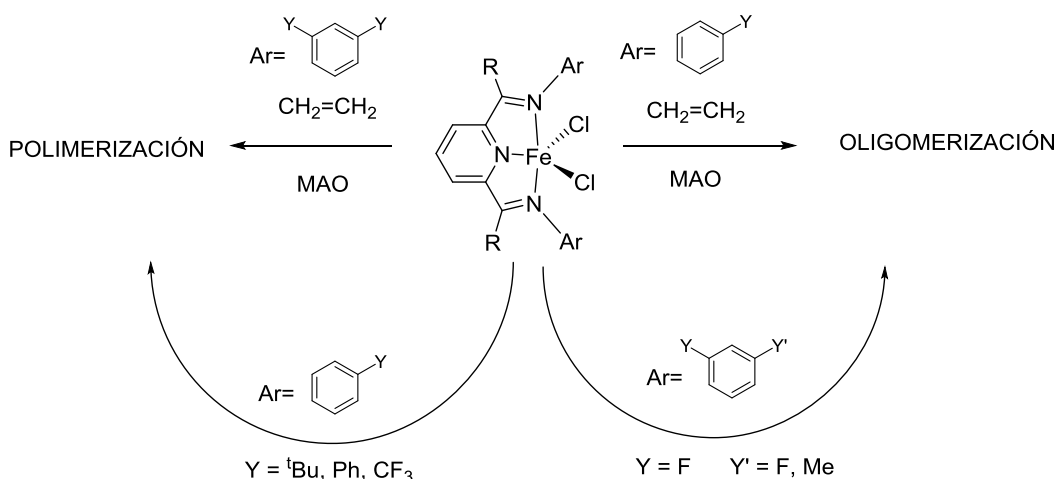


Las propiedades magnéticas y el carácter paramagnéticos que presentan este tipo de complejos será revisada en profundidad en el apartado C de esta introducción. Destacar que todos los complejos monoligandos de hierro y cobalto son paramagnéticos y presentan valores típicos de momento magnético entre 4.8-5.8 MB los complejos de Fe(II) y de 3.9-4.6 MB para el Co(II), lo que está de acuerdo con especies con una configuración de alto espín, de 4 y 3 electrones desapareados respectivamente. A pesar de su naturaleza paramagnética, la espectroscopia de ^1H de RMN puede ser informativa, donde las señales pueden ser asignadas en base a la integración y proximidad de los núcleos a los centros paramagnéticos.

B.3.4) Polimerización de etileno de complejos de hierro y cobalto con ligandos BIP: Efectos según los sustituyentes de Ar y la R

a) Precatalizadores con estructura simétrica

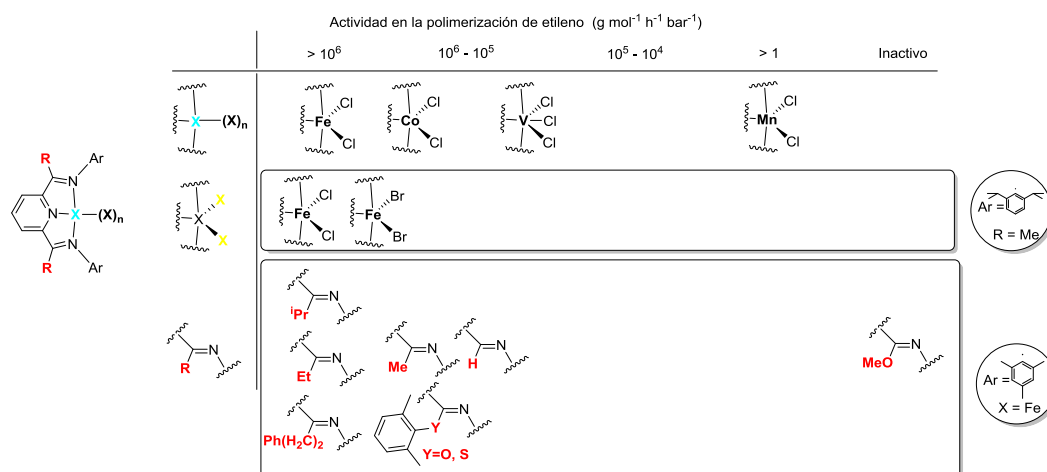
Como se mencionó anteriormente, los complejos monoligando de hierro y cobalto, cuando se activan en presencia de MAO, pueden generar polímeros u oligómeros de etileno según el volumen de los sustituyentes orto de los anillos aromáticos. En general (esquema 15), los anillos monosustituídos en posición orto del ligando BIP conducen a una catálisis de oligomerización de etileno salvo en los casos en los que dicha sustitución tenga grupo voluminosos ($t\text{Bu}$, Ph, CF_3).



Esquema 15

Los entornos estéricos y electrónicos de los complejos tienen una importante influencia en la **polimerización** de etileno. Podemos establecer cuatro zonas de estudio dentro del precatalizador en las que analizar la influencia que ejerce dicho entorno en los valores de actividad y características del polímero obtenido: el centro metálico, el tipo de átomos de haluro unidos al átomo central, los grupos sustituyentes en los carbonos alfa-imino y los sustituyentes de los anillos aromáticos. En el siguiente esquema 16 se representa la comparativa que se pueden encontrar al comparar las tres primeras. En lo

que respecta a la actividad, diferentes estudios de polimerización han establecido, en función de los datos que se reflejan en las siguientes tablas 2 y 3, que los complejos con centro metálico Fe(II) son los más activos, enlazados con Cl, y con grupos alquilo en la posición de la α -imina.



Esquema 16

R	M	X	Ar'	Act	Mw	R	M	X	Ar'	Act	Mw
Me	Fe	Cl		9.34	2.42	H	Fe	Cl		0.56	1.08
Me	Fe	Cl		3.75	3.13	Me	Co	Cl		1.74	2.34
Me	Fe	Cl		20.6	1.48	Me	Co	Cl		1.7	2.57
Me	Fe	Cl		5.34	6.11	Me	Co	Cl		0.45	0.14
Me	Fe	Br		17.6	n.d.						

Tabla 2: Comparativa de actividades y Mw según el metal, el halógeno y el grupo R

En el caso de los precatalizadores de Fe(II), el análisis ^{13}C de RMN de los extremos de polietilenos revela un exceso de terminaciones saturadas en relación con a los grupos vinilo insaturado, lo que indica que la transferencia de cadena al sistema catalítico del hierro implica tanto una β -eliminación como una transferencia de cadena al

centro de aluminio. En el caso de los complejos de Co(II) muestran una relación 1:1 típicamente característica de la transferencia de cadena por β -eliminación.








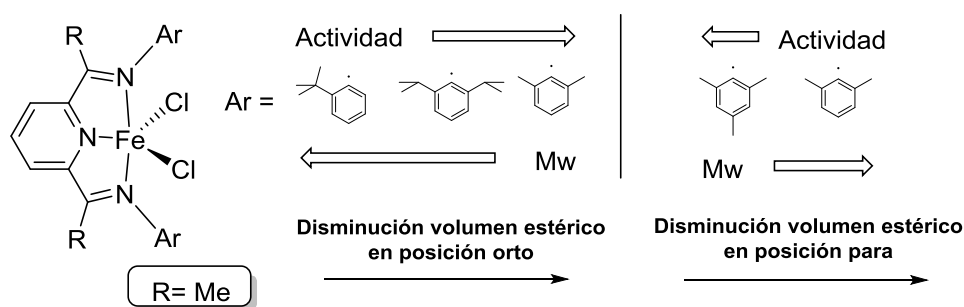
R	M	X	Ar'	Act	Mw
H	Fe	Cl		0.55	1.52
Me	Fe	Cl		20.6	1.48
Et	Fe	Cl		17.1	1.65
iPr	Fe	Cl		17.8	4.56
(CH₂)₂Ph	Fe	Cl		16.3	1.98
CH(CH₂Ph)₂	Fe	Cl		16.8	4,68
OMe	Fe	Cl		0	-

Tabla 3: Comparativa de actividades y Mw según el grupo **R**

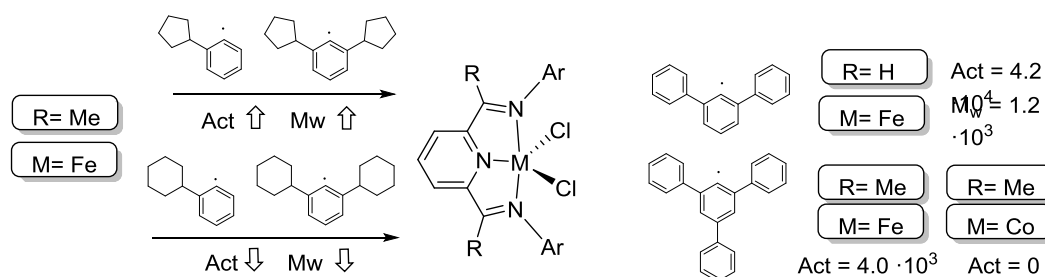
Zhang demostró que la diferencia de actividad respecto al Cl o Br puede deberse a la variación de la carga neta en el Fe. Con cloro, el centro metálico tiene un valor ligeramente más alto de carga neta que con Br, lo que puede mostrar ese ligero incremento de actividad a la hora de generar polímero.

Respecto a Mw, se obtienen valores más altos para el Fe(II) y con grupos alquilo en la R. Como puede verse en la tabla 2 se produce desactivación por la presencia del grupo en R = OMe, El efecto provocado por los sustituyentes en los arilos, es que generalmente al incrementar el volumen estérico, disminuye la actividad y aumenta el Mw. Sin embargo, al cambiar el H de la posición para por un metilo provoca el efecto contrario (esquema 17)



Esquema 17

La sustitución por grupos cicloalquilos (por ejemplo ciclopentilos y ciclohexilos) tiene efectos distintos tanto en la actividad como en el peso molecular (esquema 18). La incorporación de grupos fenílicos en las posiciones orto del arilo suele disminuir la actividad y permite obtener polietileno con bajo peso molecular.



Esquema 18

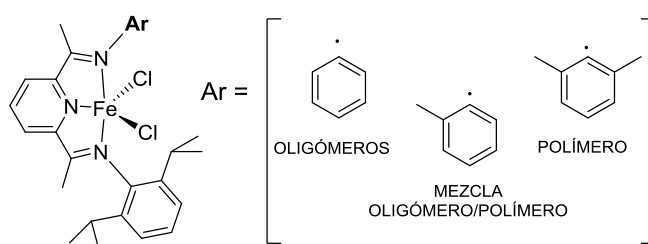
En el caso de sustituyentes halogenados en posiciones orto de los arilos, se ha descrito que los compuestos con F, dan lugar a catálisis de oligomerización de etileno. En cambio, cuando son cloro o bromo producen polímero de etileno. Además cuando aumenta el tamaño de Cl a Br, la actividad disminuye (pasa de $12.8 \cdot 10^6$ a $8.6 \cdot 10^6$), pero el peso molecular del polímero aumenta (pasa de $1.33 \cdot 10^4$ a $10.8 \cdot 10^4$). Por otro lado, tanto con Cl como con Br, son más activos que el derivado di-o-isopropilo, pero se obtienen polietilenos con menor peso molecular tendencia exhibida tanto por los complejos de hierro como de cobalto. Chen⁶³ y colaboradores atribuyen este hecho a la naturaleza electrodonadora de los átomos de cloro y bromo que hace que el centro metálico sea más electrofílico y afecte de la manera descrita en la polimerización. Los

grupos trifluorometilos poseen un tamaño intermedio entre los metilo y los iso-propilo. Complejos de hierro monosustituídos en los arilo con un $-\text{CF}_3$ en posición orto, son capaces de generar polímeros, sin embargo el mismo tipo de ligandos en el caso del cobalto genera una mezcla de oligómero junto con una fracción polimérica. Estos resultados están en contra con los obtenidos en el caso de los mono-orto-sustituídos con grupo alquilo, que obtienen en el caso de los precatalizadores de hierro exclusivamente oligómeros. Pelascini⁶⁴ atribuye este resultado a la interacción de los uno de los átomos de fluor con los β -hidrógenos de la cadena polimérica.

Por último, se puede comentar que grupos con conjugaciones π -extendida, como el 1-naftilo, 2-metil-2-naftilo o el 1-antraceno, suelen mejorar la actividad de los correspondientes complejos y ofrecer distintos valores de M_w .

Precatalizadores con estructura no simétrica

En el caso de los ligandos BIP **no simétricos**, los precatalizadores que se obtienen permiten obtener múltiples resultados dependiendo de la combinación de los volúmenes de los sustituyentes en posiciones orto de los anillos (esquema 19).

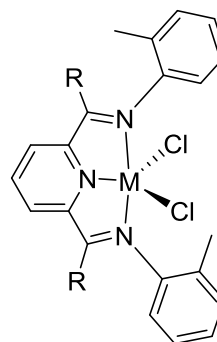


Esquema 19

B.3.5) Oligomerización de etileno con complejos de hierro y cobalto con ligandos BIP: Efectos según los sustituyentes de Ar y la R

El complejo con ligando BIP con un grupo metilo en una de las dos posiciones orto del anillo aromático permite, en presencia de MAO a 90 ° C y 600 psig, obtener oligómeros con muy alta actividad, alcanzando incluso valores en esas condiciones de 1.21×10^8 g/(mol h bar). En general, los complejos de hierro son más activos que los de los de cobalto y los ligandos con R = Me (esquema 20) aportan más actividad que los ligandos con R = H.

R	M	Act x 10 ⁶	K
H	Fe	0.48	0.5
Me	Fe	1.3	0.79
Me	Co	0.02	0.67
H	Co		0.74



Esquema 20

En todos los casos, los oligómeros obtenidos muestran una distribución Schulz-Flory definida por la constante K (esquema 21) y que indica la probabilidad de la propagación de cadena. Los valores de K se determinan experimentalmente a través del ratio molar de los fracciones oligoméricas, generalmente de C₁₄ y C₁₂. Un elevado valor de K significa que el catalizador produce oligómeros de alto peso molecular. A nivel industrial, valores de K por encima de 0.8 producen fracciones de polímeros no deseadas. El rango de aceptación de oligómero alfa-olefínicos se encuentra entre 0.6-0.8.

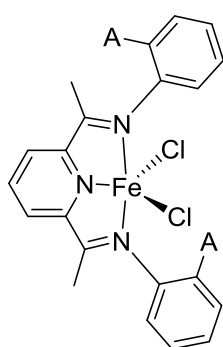
$$k = \frac{\text{rate}_{\text{propagación}}}{\text{rate}_{\text{propagación}} + \text{rate}_{\text{transferencia de cadena}}} = \frac{\text{moles } C_{n+2}}{\text{moles } C_n}$$

$$k = \frac{\text{moles } C_{14}}{\text{moles } C_{12}}$$

Esquema 21

En general, los complejos con R=Me de Fe producen oligómeros con valores más altos de K, hecho no tan evidente en complejos de Co con R=Me y R=H.

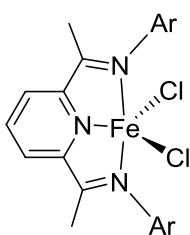
En la oligomerización de etileno, se ha descrito en la bibliografía varios estudios que hacen referencia al efecto que producen variaciones en la naturaleza y posición de los grupos alquílicos unidos a los anillos aromáticos. Cuando se estudian los efectos en la posición orto, (esquema 22) los grupos alquilo más voluminosos disminuyen la actividad del catalizador pero aumenta el valor de K. El mismo efecto en el valor de K se observa cuando se usan en dicha posición, cadenas alquílicas más largas $Et < {}^nprop < {}^nBut$



A	Act x 10 ⁶	K
Me	2.8	0.81
Et	2.24	0.81
ⁱ Pr	2.24	0.87

Esquema 22:

Variaciones en las posiciones meta y para de los anillos pueden afectar en la actividad pero no afectan de manera considerable en los valores de K (esquema 23).



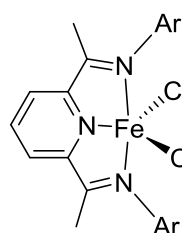






Ar =

Ar	Act x 10 ⁶	2.01	2,66	4,17
K	0.73	0.7	0.77	

Esquema 23:

De la misma forma, la influencia que pueden ejercer grupos halógenos en los anillos aromáticos dependerá de la naturaleza de dicho halógeno y de la posición que

ocupe. Los átomos de floro, debido a su pequeño tamaño, cuando sustituyen una sola posición orto del ligando BIP, provocan que se genere un complejo de hierro bisligando que es inactivo en la oligomerización. Sin embargo cuando la sustitución se realiza en las dos posiciones orto de los anillos aromáticos, la actividad es muy alta para el Fe (aunque nula para el cobalto). En el esquema siguiente (esquema 24) se indican algunos de los resultados descritos que tienen relación con dichos efectos.

	Ar =						
	Act x 10 ⁶	5.19	2.95	0.93	4.07	9.33	11.1
	K	0.59	0.63	0.67	0.44	0.33	0.34

Esquema 24

Un incremento en el tamaño de los átomos halógenos (Cl<Br<I) provoca una disminución en la actividad de los catalizadores, sin embargo, se produce un aumento en el valor de K. La sustitución de los átomos de fluor en las posiciones *meta* y *para* provoca mayores actividades de oligomerización que en las posiciones *orto*. En todos los casos, los derivados de cobalto, bajo las mismas condiciones, son totalmente inactivos. Si comparamos los valores de K de los compuestos del esquema 23 y del esquema 24 podemos concluir que los derivados con sustituyentes de tipo halógeno producen oligómeros con K mucho más bajas que los que poseen las mismas posiciones sustituidas con grupos alquilo.

C) EL PARAMAGNETISMO Y LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

La resonancia magnética nuclear (RMN) es el método espectroscópico más útil con el que cuenta el químico. Sin embargo, a pesar de que se puede utilizar para cualquier sustancia en estado líquido, sólido o gaseoso, su aplicación se ha restringido tradicionalmente al estudio de compuestos diamagnéticos, siendo más extendido en compuestos orgánicos. El estudio de compuestos paramagnéticos por medio de RMN se ha limitado como técnica auxiliar en la determinación de pureza enantiomérica⁶⁵ o como reactivos de relajación⁶⁶ siendo muy poco estudiadas las propiedades magnéticas y estructurales de los compuestos de coordinación por esta espectroscopía. Antes de avanzar, recordaremos unos conceptos básicos sobre la resonancia magnética.

C.1) Conceptos básicos de la resonancia magnética.

Las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) y para la resonancia paramagnética electrónica (RPE) se sustentan en el mismo fundamento de resonancia magnética pero se diferencian en la magnitud y el signo de interacción magnética involucrada.⁶⁷

Los núcleos con un número de masa impar o con una carga nuclear impar poseen la propiedad de espín. El vector del momento angular del espín se genera por la circulación de las cargas. La descripción del momento angular del espín nuclear resulta complicada debido a su naturaleza tridimensional. Se define el momento angular nuclear total (**P**) asociado con el operador del momento angular adimensional (**I**) como $\mathbf{P} = \mathbf{I} \hbar$ donde $I = [I(I + 1)]^{1/2}$ siendo **I** el número cuántico del momento angular, por lo general llamado espín nuclear y \hbar (cte. de Planck) = $h / 2\pi$. El momento angular **P** está asociado con el momento magnético $\mu = \gamma \mathbf{P} = g \beta \mathbf{P}$. El factor de proporcionalidad γ es una constante para isótopo de cada elemento y se denomina "relación giromagnética". El momento magnético puede expresarse en términos de una constante adimensional "**g**" (en el caso de RMN se denomina factor nuclear **g_N**) y el magnetón β (para RMN se utiliza el magnetón nuclear β_N) que puede calcularse como $\beta_N = e \hbar / 2 M \cdot c$ (siendo *e* y *M* la carga y masa respectivamente y *c* la velocidad de la luz).

Si un núcleo con un momento angular \mathbf{P} y un momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ se encuentra en un campo magnético estático \mathbf{B}_0 , el momento angular tomará una orientación para su componente \mathbf{P}_z a lo largo de la dirección del campo de la manera siguiente:⁶⁸ $\mathbf{P}_z = m \mathbf{h}'$ donde m es el número cuántico magnético que toma valores de $I, I-1, \dots, -I$. El componente del momento magnético en la dirección z del campo será $\mu_z = m \gamma \mathbf{h}'$. En mecánica clásica los dipolos se representan precesando alrededor del eje z que es la dirección del campo magnético. (figura)

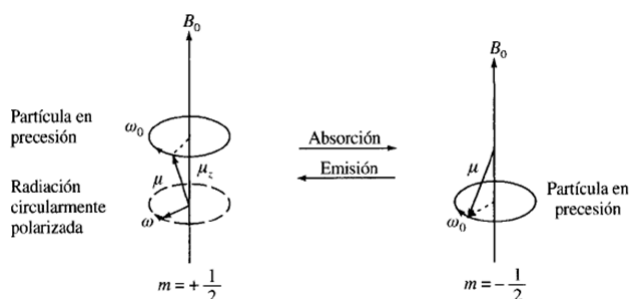


Figura: Precesión del dipolo nuclear con espín $I=1/2$

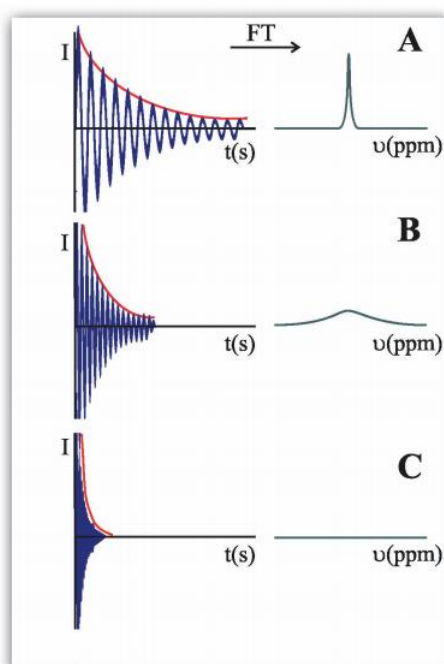
La energía de un dipolo magnético en un campo magnético es $\mathbf{E} = -\mu_z \mathbf{B}_0$. Para un núcleo existen $2I + 1$ orientaciones posibles, por lo que también $2I + 1$ estados de energía, (denominados niveles de Zeeman) con valores $\mathbf{E} = -m \gamma \mathbf{h}' \mathbf{B}_0$. Con núcleos de $I = 1/2$, tendrán dos valores de energía. La diferencia entre los dos niveles de energía adyacentes será: $\Delta E = \gamma \mathbf{h}' \mathbf{B}_0 = \mathbf{h}' \nu_0$.

El fenómeno de resonancia se consigue cuando se da un pulso de radiofrecuencia con suficiente energía para pasar de un nivel a otro (cuando se alcanza la frecuencia de Larmor $\omega_0 = \nu_0 / 2\pi$) y por tanto $\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$. Después de que se lleva a cabo el fenómeno de resonancia, es preciso liberar la energía y regresar a su estado basal, lo que se consigue por medio de la relajación⁶⁹ y para ello existen dos mecanismos principales:

- a) La relajación longitudinal que transmite su magnetización al entorno.

- b) La relajación transversal o de espín-espín que se produce de un espín a otro. Esta relación se ha relacionado directamente con el ancho de la señal a la mitad de altura.

Las inversas de las velocidades de relajación, son los tiempos de relajación longitudinal (T_1) y transversal (T_2). En el proceso de relajación, los núcleos se comportan como pequeños imanes moviéndose a cierta frecuencia y, en consecuencia, generan una corriente electromagnética. Esta radiofrecuencia emitida por los núcleos al volver al equilibrio se mide mediante un receptor situado en el eje x (o en el eje y). La señal recibida (FID, free induction decay) decae exponencialmente a cero de acuerdo con el T_2 (la señal se observa en el plano xy). La señal es adquirida en el dominio del tiempo. Mediante una transformada de Fourier se observa en el dominio de frecuencias, dando lugar al espectro de RMN. En un campo completamente homogéneo, la anchura de una señal y el T_2 del núcleo que la origina están inversamente relacionados. Un núcleo con T_2 largo (relajación transversal lenta) dará lugar a una señal estrecha y viceversa.



Figura⁷⁰: Evolución de la señal inducida (FID) por un núcleo con relajación: A) lenta; B) rápida y C) muy rápida.

Existen seis contribuciones a los mecanismos de relajación (espín-electrónica, espín cuadrupolar, dipolo-dipolo, longitudinal, acoplamiento-escalar y por desplazamiento químico anisotrópico); siendo la más efectiva de todas la espín-electrónica generada por las sustancias paramagnéticas. Cuando un espín nuclear relaja muy rápido originará señales anchas, mientras que si lo hace lentamente se observarán espectros con muy buena resolución. Cuando un espín interacciona con otro se produce un desdoblamiento proporcional al momento magnético y a la densidad electrónica que existe entre ambos por lo que en el espectro se observan señales múltiples. La diferencia en frecuencia (Hz) entre una señal y otra en los espectros de primer orden es la constante de acoplamiento indirecta (J) de espín-espín cuya energía asociada a esta interacción equivale a $E = h (J_{AX} + D_{AX}) I_A I_B$ (siendo D_{AX} la constante de acoplamiento directa o dipolar cuyo valor es próximo a 0 cuando los medios son isotrópicos).

Si todos los electrones apareados se encuentran en un campo magnético, generan una corriente diamagnética (opuesta al campo) siendo un efecto muy débil y responsable del campo magnético efectivo (B_{ef}) de cada núcleo: $B_{ef} = (1 - \sigma) B_0$ donde σ es el tensor de desplazamiento químico. Por ello, cada núcleo (dependiendo de su ambiente químico) tendrá un B_{ef} diferente, por lo que se observará a una frecuencia diferente. Una sustancia que tiene un electrón desapareado genera un efecto paramagnético cuando se introduce en un campo magnético; este efecto es más de cien veces mayor que el generado por los compuestos diamagnéticos y de sentido opuesto.

C.2) Principios teóricos de la Resonancia Magnética nuclear

Dependiendo de la forma en la cual se aparean los neutrones y protones en un núcleo será el valor del espín nuclear (I) el cual puede tener valores de $I=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2...$ hasta 6^{71} . El momento magnético electrónico es aproximadamente mil veces mayor que el del protón, lo que hace que la observación de resonancia paramagnética

electrónica (llamada algunas veces resonancia espín electrónica RPE) sea más fácil de detectar a una frecuencia mayor (usualmente en microondas, mientras que la RMN se realiza en radiofrecuencia) y que los efectos provocados por la interacción entre el espín nuclear y el espín electrónico sean notablemente más grandes que los detectados entre dos espines nucleares. Cuando un espín electrónico se encuentra apareado con un espín nuclear, se produce un desdoblamiento de los niveles electrónicos y nucleares. A cada orientación se le atribuye un nivel diferente de energía.

El intervalo de desplazamiento químico de los compuestos paramagnéticos es notablemente mayor que el observado en sustancias diamagnéticas, detectándose en RMN sólo una señal de las dos esperadas, correspondiente al promedio de orientaciones con respecto al campo magnético; a esto se le llama desplazamiento isotrópico (δ_{iso}). El desplazamiento isotrópico se debe a dos tipos diferentes de interacciones. La primera se denomina **desplazamiento escalar o por contacto hiperfino** de Fermi (δ_c), que es proporcional a la densidad de espines electrónicos desapareados y que es transmitida a través de los enlaces. La segunda se llama **interacción dipolar electrón-nuclear** o por pseudocontacto (δ_p). Esta última depende del acoplamiento espacial entre el núcleo y el electrón en el ión metálico y de la geometría del complejo, por lo que es más importante cuando existe anisotropía magnética.

$$\delta_{iso} = \delta_c + \delta_p$$

Simplificando, si los momentos magnéticos originados por el núcleo y el electrón se encuentran espacialmente cerca, existirá entonces una interacción a través del espacio entre ambos que aumentará la relajación nuclear (contribución dipolar o pseudocontacto). Pero cerca también puede significar a pocos enlaces químicos (a través de la cadena) y estaríamos hablando de la denominada contribución de contacto a las velocidades de relajación. Ésta última contribución sólo es válida en ligandos unidos covalentemente al ión metálico y decae rápidamente con el número de enlaces.

C.3) Problemática y soluciones al estudio de compuestos paramagnéticos

En los compuestos paramagnéticos, los electrones desapareados generan unos campos magnéticos fluctuantes de frecuencias, en general, superiores a las de resonancia de los núcleos. Debido a las diferentes posiciones de cada molécula respecto al campo magnético los electrones no presentan una única frecuencia de resonancia, sino una distribución de ellas. Como los electrones se relajan mucho más rápidamente que los núcleos, el electrón le está proporcionando al núcleo una fuente continua de relajación adicional mucho más eficiente que cualquier otro mecanismo. En consecuencia, los núcleos que observan electrones desapareados poseen velocidades de relajación muy superiores (tiempos de relajación, T_1 , y T_2 , mucho más cortos) que los que poseerían si no sintieran ese efecto paramagnético. Por tanto T_2 mucho más corto, estos protones darán lugar a señales mucho más anchas e incluso no observables al encontrarse camufladas con el ruido de fondo.

En resumen, podríamos afirmar que el origen del problema del estudio de los compuestos paramagnéticos radica en que frecuentemente es difícil encontrar condiciones adecuadas para su observación de manera directa, debido a dos de las causas comentadas anteriormente:

1) Estos compuestos tienen como principal mecanismo de relajación una contribución espín-electrónica, la cual es la contribución más eficiente y que da lugar a tiempos de relajación muy cortos que, por consiguiente, implican señales anchas.

2) Los electrones no apareados crean un desplazamiento isotrópico importante, debido al acoplamiento espín-nuclear con el espín-electrónico, que da como resultado que las señales de los espectros tengan desplazamientos totalmente inusuales.

Observación de compuestos de coordinación con metales paramagnéticos: La formación de compuestos de coordinación paramagnéticos puede ser estudiada por medio de los desplazamientos y ensanchamiento de las líneas observadas en el espectro de RMN de las moléculas del ligando.

La relajación electrónica depende del estado de oxidación, de la geometría y de los ligandos del ión metálico. Iones metálicos con tiempos de relajación electrónica pequeños son, en general, aquellos que poseen niveles próximos energéticamente, bien por acoplamiento spin-órbita, bien por el desdoblamiento a campo cero. Entre éstos se encuentran el hierro (III) de bajo spin o el cobalto (II) octaédrico que proporcionan espectros paramagnético analizables (señales poco anchas). En el caso opuesto tenemos el hierro (III) de alto spin o el cobre (II) cuyos espectros son difícilmente interpretables (señales muy anchas)

En lo que respecta a los desplazamientos químicos, ya se ha comentado la existencia del desplazamiento hiperfino, provocado por la interacción entre el núcleo resonante y el electrón desapareado que altera enormemente sus niveles energéticos. Al igual que sucedía con la velocidad de relajación, son dos las contribuciones al desplazamiento hiperfino: la contribución de contacto (Fermi) y la dipolar o de pseudocontacto. La de contacto suele ser mayor en magnitud que la dipolar. Este desplazamiento hiperfino se ha aprovechado desde mediados de los años sesenta para estudiar específicamente el centro activo en macromoléculas biológicas. En el caso de compuestos de coordinación, estos desplazamientos guardan patrones de localización en el espectro, dependiendo del ligando coordinado sobre el metal.

Si la velocidad de intercambio entre las moléculas libres y acomplexadas del ligando no es tan rápida, puede ser posible observar un espectro separado para los ligandos que se encuentran en la primera esfera de coordinación del ión metálico. En este caso, la evaluación de las áreas relativas de las señales de los ligandos coordinados y no coordinados nos lleva a estimaciones aproximadas de los números de coordinación y del fenómeno de solvatación.

La presencia de enlaces covalentes entre un metal y sus ligandos provee un patrón para la deslocalización de los electrones no apareados a través de la molécula. El análisis de los desplazamientos de contacto en el espectro de RMN del núcleo de los ligandos puede revelar el modo de deslocalización de espín. Sin embargo, la identificación de cualquiera de estos mecanismos de deslocalización del espín no necesariamente implica un modo similar del enlace metal-ligando.

Para concluir, el estudio del paramagnetismo a través del análisis de los espectros de RMN (preferentemente del protón), puede proporcionar útil para la identificación y caracterización de compuestos de coordinación.

REFERENCIAS

- ⁶ C. Eischenbroich, *Organometallics, Third, completely revised and extended edition*. Wiley-VCH, 2006. pp 695 -716.
- ⁷ G. Wilke, *Karl Ziegler – The Last Alchemist*, en *Ziegler Catalysis, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*. G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Britzinger, eds. Springer, 1995.
- ⁸ K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1973**, 12, 943.
- ⁹ G. Natta, *Angewandte Chemie*, **1964**, 73, 553.
- ¹⁰ A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 1152.
- ¹¹ E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 115.
- ¹² E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 89.
- ¹⁵ E. Carmona, *Los metallocenos, arquetipo de familia química*. Real Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, Madrid, 2007.
http://www.rac.es/ficheros/Discursos/DR_20080825_153.pdf
- ¹⁶ G. Natta, P. Pino, G. Mazzantini, U. Gianini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- ¹⁷ D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- ¹⁸ K. H. Reichert, K. Meyer. *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 163.
- ¹⁹ W. P. Long, D. S. Breslow, *Justus Liebig Ann. Chem.* **1975**, 463.
- ²⁰ W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, 4, 417.

- ²¹ E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- ²² M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971.
- ²³ a) H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27. b) H. Sinn, L. Schimmel, M. Ott, N. von Thienen, A. Harder, W. Hagendorf, B. Heltmann, E. Haupt, en *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*. W. Kaminsky, Ed. Springer-Verlag, 1999. pp 105 – 122.
- ²⁴ D. W. Imhoff, L. S. Stemral, S. S. Sangokoya, J. H. Peel, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1941.
- ²⁵ a) R. Mynott, G. Fink, W. Fenzl, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, *154*, 1. b) G. Fink, R. Rottler, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 125. c) G. Fink, R. Rottler, C. Krelter, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *96*, 1.
- ²⁶ a) J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3856. b) J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng, *Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 109.
- ²⁸ J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355
- ²⁹ W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Britzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- ³⁰ J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6256.
- ³¹ G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- ³² a) Eur. J. Inorg. Chem., 1998, 15 b) Döhning A., Jensen V., Jolly P., Thiel W., Weber C., *Organometallics* **2001**, *20*, 2234-2245
- ³³ S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.
- ³⁴ L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- ³⁵ C. M. Killian, A. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11664.
- ³⁶ a) F. J. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4746; b) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 267; c) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 888.
- ³⁷ Lions F., Martin K.V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2733
- ³⁸ Brooke L.S., Marcucci A.J.; *Organometallics* **2001**, *20*, 5738-5744
- ³⁹ O'Reilly R., Shaver M.P., Gibson V.C., White A., *Macromolecules* **2007**, *40*, 7441-7452
- ⁴⁰ Britovsek G., Bruce M., Gibson V., Kimberley B., Maddox P., Mastroianni S., McTavish S., Redshaw C., Solan G., Strömberg S., White A., Williams D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728-8740
- ⁴¹ a) Brooke L. S., Brookhart M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144; b) Britovsek G., Mastroianni S., Solan G., Baugh S., Redshaw C., Gibson V., White A., Williams D., Elsegood M.; *J. Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221-2231

-
- ⁴² Chem ansttr 2001, 135, 181084
- ⁴³ Knijnenburg Q., Gambarotta S., Budzelaar PHM.; *Dalton Trans.* **2006**, 5442-5448
- ⁴⁴ Stoufer R.C., Busch D.H., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 6016-6019
- ⁴⁵ Lions F., Martin K. V., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2733-2738
- ⁴⁶ JACS 1959, 82, 820
- ⁴⁷ Alyea E.C., Merrell P.H.; *Inorg. Met. Org. Chem.* **1974**, 4, 535
- ⁴⁸ Esteruelas M.A., López A.M., Méndez L., Oliván M., Oñate E.; *Organometallics*, **26**, 3201-3211
- ⁴⁹ McTavish S., Britovsek G.J.P., Smit T.M., Gibson V.C., White A.J.P., Williams D.J.; *J. Mol Catal. A Chem* **2007**, 261, 293-300
- ⁵⁰ Smit T.M., Tomov A.K., Gibson V.C., White A.J.P., Williams D.J.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6511-6512
- ⁵¹ Kleigrew N., Steffen W., Blömker T., Kehr G., Fröhlich R., Wibbeling B., Erker G., Wasilke J.C., Wu G., Bazan G.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13955-13968
- ⁵² European Journal Chem. 2003, 8, 1620
- ⁵³ Brooke L.S., Marcucci A.J.; *Organometallics* **2001**, 20, 5738-5744
- ⁵⁴ Zhi Ma, Wen-Hua Sun, Zi-Long Li, Chang-Xing Shao, You-Liang Hu, Ziu-Hua Li., *Polymer Internacional* **2002**, 51, 994
- ⁵⁵ Stoufer R.C., Busch D.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 6016-6019
- ⁵⁶ Small B.L., Carney M.J., Holman D.M., O'Rourke C.E., Halfen J.A.; *Macromolecules* **2004**, 37, 4375-4386
- ⁵⁷ Lions F., Martin K.V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2733
- ⁵⁸ Chem Abtrast 2000, 132, 36183
- ⁵⁹ JACS 1957, 79, 2733 Repetido
- ⁶⁰ Chen Y., Chen R., Qian C., Dong X., Sun J.; *Organometallics* **2003**, 22, 4312-4321
- ⁶¹ Zhang Z., Zou J, Cui N., De Y., Hu Y.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, 219, 249-254
- ⁶² Archer A.M., Bouwkamp M.W., Cortez M., Lobkovsky E., Chirik P.J.; *Organometallics* **2006**, 25, 4269-4278.
- ⁶³ Lions F., Martin K.V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2733
- ⁶⁴ Brooke L.S., Marcucci A.J.; *Organometallics* **2001**, 20, 5738-5744
- ⁶⁵ Parker, D. "NMR determination of enatiomeric purity", *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1441.
- ⁶⁶ Levy, G. C.; Edlund U. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4481.
- ⁶⁷ Carlington, A.; McLachlan, A. C. *Introduction to magnetic resonance*, Science-Paperbacks, **1967**.

⁶⁸ Friebolin, H. *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, VCH Publishers, **1991**.

⁶⁹ Breitmaier, E.; Spohn, K. H.; Berger, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 144.

⁷⁰ Alcaraz, L. A.; Donaire, A. *An. Quím.* **2006**, 102, 27

⁷¹ Mason, J., *Multinuclear NMR*, Plenum Press, **1987**

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**PARTE I: SCREENING DE LIGANDOS BIP Y
COMPLEJOS DERIVADOS.
ESTUDIOS DE POLIMERIZACIÓN**

[I.1.] SÍNTESIS DE LIGANDOS BIP Y DE SUS COMPLEJOS DERIVADOS.

[I.1.]1. Síntesis de ligandos 2,6-bis(imidoil)piridina (BIP).

Los ligandos BIP presentan una configuración modular, que facilita la variación de sus propiedades electrónicas y estereospaciales. Desde el punto de vista sintético, se puede considerar que los ligandos 2,6-bisimidoilpiridinas (BIP) presentan tres regiones bien diferenciadas: el anillo heterocíclico central, los sustituyentes α de los fragmento imidoílicos, y los grupos aromáticos enlazados al nitrógeno de imina (Figura 1). La introducción de variaciones presenta distinto grado de complejidad según el fragmento que se considere. Es relativamente sencilla en el caso de que se modifiquen de manera simultanea ambos sustituyentes arílicos, ya que se consigue por medio de reacciones de condensación que presentan carácter general. De esta manera se accede a una amplia variedad de catalizadores partiendo de productos de partida que con frecuencia se encuentran disponibles en el comercio. Como veremos en el presente trabajo, el problema se complica algo más cuando se trata de introducir variaciones diferentes en cada uno de dichos sustituyentes. La variación de los sustituyentes de las posición α respecto al grupo imino implica la formación nuevos enlaces C-C por medio de reacciones cuyo grado de eficacia depende en buena medida de las características del fragmento que se desea introducir. Por último, apenas existen técnicas que permitan abordar de manera general la modificación del anillo heterocíclico central, que es por tanto la que la que presenta una mayor dificultad. En la bibliografía, los estudios estructura-reactividad se han centrado sobre todo en la modificación de los sustituyentes de los grupos *N*-arilo, y en menor grado en los grupos α -imidoilo y el anillo central. En el presente trabajo, hemos abordado la modificación del ligando BIP en los tres fragmentos.

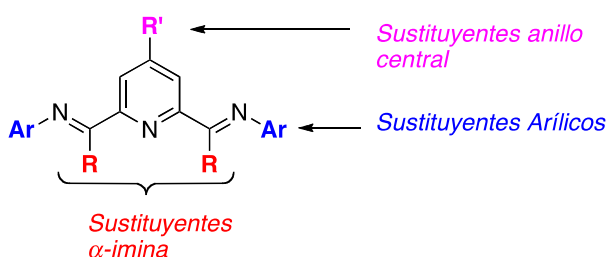
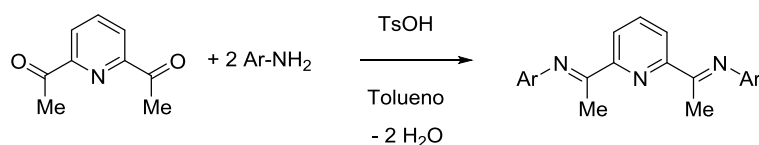


Figura 1

[I.1.]1.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos.

La condensación de la 2,6-diacetilpiridina con dos equivalentes de una anilina determinada, en presencia de una pequeña cantidad de ácido, permite obtener ligandos BIP muy diversos (Esq. 1). En la bibliografía se han descrito muy numerosos ejemplos¹⁻¹⁴ de este tipo de reacciones, que con frecuencia se llevan a cabo en metanol o etanol, y usando un ácido carboxílico como catalizador (fórmico o acético). Por nuestra parte, hemos encontrado que estas reacciones se ven favorecidas si el agua liberada en la condensación se elimina por destilación azeotrópica, empleando tolueno como disolvente y una pequeña cantidad de ácido *p*-toluensulfónico como catalizador en un aparato Dean-Stark. Los productos se purifican por cristalización fraccionada y no por cromatografía, ya que las iminas son sensibles a la gel de sílice.



Esquema 1.

Tabla 1. Ligandos simétricamente sustituidos

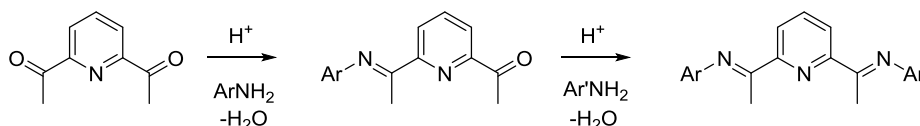
Lig.	Ar	T. reac. (h)	Rto. (%)	Lig.	Ar	T. reac. (h)	Rto. (%)
L1 ^{1,2,3,8,9}		4	32	L8 ^{5,7,9,10,13,16}		6	75
L2 ^{4,6,8,10,14}		4	55	L9		9	16
L3 ^{7,8,9,10,13}		6	20	L10		6	20
L4 ^{11,12}		8	64	L11		6	44
L5 ^{5,7,8,9,10,14,15}		5	56	L12 ^{14,15}		10	68
L6 ^{5,7,8,10,16}		5	87	L13		25	46
L7 ^{8,9,10}		12	90	L14		4	30

En la Tabla 1 se recogen los ligandos preparados de esta manera, junto con los precedentes bibliográficos correspondientes a aquellos compuestos que se han sido descritos con anterioridad. La misma tabla presenta algunos detalles experimentales, como los tiempos de reacción empleados y los rendimientos obtenidos. Como se puede observar en la Tabla 1, los ligandos que presentan sustituyentes halogenados se obtienen con rendimientos relativamente bajos, muy probablemente debido a que la menor nucleofilia de las correspondientes anilinas dificulta la reacción de condensación. En algunos casos estos rendimientos mejoran al prolongar los tiempos de reacción, pero en otros, como el de **L14**, esto no ha sido posible. Otros autores mencionan también dificultades en la preparación de estos compuestos.¹⁷

La metodología de condensación con destilación azeotrópica permite aumentar la escala de la síntesis hasta decenas de gramos sin necesidad de introducir modificaciones sustanciales. Por ejemplo, hemos preparado el ligando **L4** en una escala de 150 mmol con un 88 % de rendimiento. Por lo general, el aumento de la escala suele mejorar los rendimientos, al favorecer una eliminación más eficaz del agua y reducir las pérdidas durante las operaciones de purificación.

[I.1.]1.2 Síntesis de ligandos BIP no simétricos.

Los ligandos BIP que presentan dos sustituyentes aromáticos diferentes se preparan en dos etapas, como se indica en el Esquema 2. La primera de ellas consiste en la condensación con una sola molécula de anilina, que da lugar a una imina-cetona. A continuación, ésta se hace reaccionar con una segunda molécula anilina. La mayor dificultad de este método radica en que las reacciones de condensación son escasamente selectivas y la formación del producto mixto suele ir acompañada de la de los correspondientes derivados simétricos.



Esquema 2

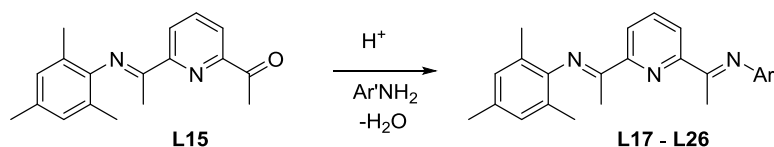
Varios grupos de investigación han descrito la preparación de ligandos BIP asimétricamente sustituidos mediante esta metodología. Entre ellos, Small y Brookhart,⁹ Bianchini,¹⁸ Herrman¹⁹ e Ionkin²¹ llevan a cabo el primer paso bajo condiciones de reacción muy suaves, aplicando otras más rigurosas en el segundo. En la primera etapa, estos autores emplean un medio alcohólico (casi siempre MeOH), a la temperatura ambiente, y una cantidad pequeña de un ácido carboxílico como catalizador. En estas condiciones, la monoimina suele precipitar, lo cual impide que se condense con una segunda molécula de anilina. En los casos más favorables, el rendimiento de producto monocondensado puede ser muy alto, si bien pueden ser necesarios para ello tiempos de reacción de varios días. Sin embargo, el rendimiento es sólo moderado si el producto es parcialmente soluble. En la segunda etapa reacción, se suelen emplear temperaturas más elevadas y una mayor dosis del catalizador ácido.

Por nuestra parte, hemos comprobado que la monoimina **L15** (Ar = mesitilo)²¹ puede ser obtenida en un tiempo mucho más reducido, y con rendimientos similares a los descritos por los autores anteriores, usando la destilación azetrópica en tolueno o benceno. Bajo condiciones cuidadosamente optimizadas, se obtienen excelentes rendimientos que pueden superar el 80 % a una escala de 20 mmol, y hemos aumentado la escala hasta 140 mmol con un rendimiento del 50 %. Asimismo, hemos sintetizado la monoimina **L16** (Ar = 2,6-diisopropilfenilo), si bien en este caso no hemos tratado de optimizar las condiciones experimentales. Con anterioridad, Esteruelas ha descrito también la preparación de varias monoiminas mediante esta misma metodología, con rendimientos moderados.²²

En el presente trabajo hemos investigado el uso de la monoimina **L15**, y en menor medida **L16**, como precursores para la preparación de diversos ligandos BIP no simétricos (Esquema 3). En la Tabla 2 se presentan los resultados de esta investigación.

El seguimiento de estas reacciones por espectroscopia de RMN de ¹H indica que la formación del producto principal compite con la de los correspondientes productos simétricos. La formación de los segundos es más lenta que la primera, por lo que en cada caso existe un tiempo de reacción óptimo en el que se obtiene el mejor rendimiento producto con la menor cantidad posible de los ligandos simétricos. Para algunos compuestos (por ejemplo, **L19**), no es posible evitar la formación de una cantidad significativa de estos subproductos, lo cual puede complicar la purificación del producto,

o incluso hacerla imposible, como en el caso de **L25**, que se obtuvo con un rendimiento aproximado del 75 % pero con un grado de pureza insuficiente, o de **L23**, cuya formación se detecta por RMN pero no ha podido ser separado de la mezcla de reacción. La necesidad de controlar la selectividad de la reacción impide emplear condiciones enérgicas, que por otra parte son necesarias cuando la segunda anilina es poco nucleófila. Es el caso de los ligandos **L24** y **L26**, cuya formación llegó a ser detectada.



Esquema 3

Tabla 2. Ligandos BIP no simétricos con $\text{Ar} \neq \text{Ar}'$ (Ar = mesitilo en todos los casos).

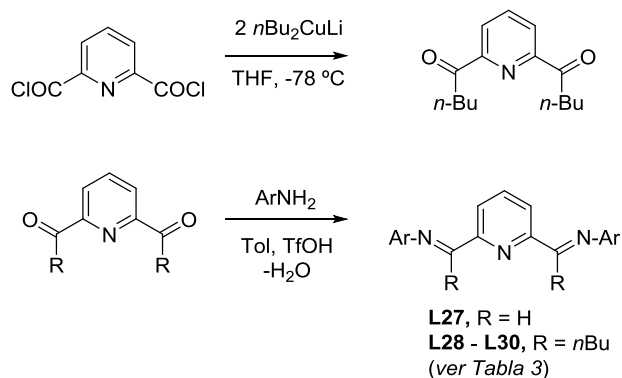
Lig	Ar'	T. reac. (hr)	Rto (%)	Lig	Ar'	T. reac. (hr)	Rto (%)
L17		3	45	L22		7	76
L18		3	41	L23		5	-- ^a
L19		3	69	L24		5	-- ^b
L20		5	50	L25		4	-- ^a
L21		3	65	L26		10	-- ^b

a) No se ha podido aislar en estado puro. b) No se detecta su formación.

[I.1.]1.3 Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP.

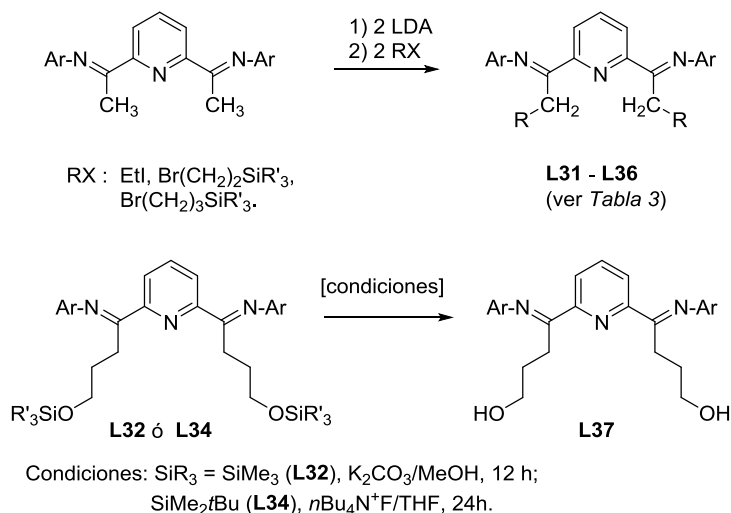
Existen dos estrategias principales para obtener ligandos BIP que presentan distintos tipos de sustituyentes en la posición α de la función imina. La más directa, consiste en proceder del modo habitual, partiendo en cada caso del correspondiente 2,6-diacilderivado de la piridina. Sin embargo, aparte de la 2,6-diacetilpiridina o de la piridina-2,6-carbaldehído (o 2,6-diformilpiridina), los precursores 2,6-diacilpiridina necesarios no son productos comerciales, por lo que es necesario prepararlos en cada caso. La segunda estrategia consiste en la modificación de los grupos metilo α de los derivados BIP de la 2,6-diacetilpiridina, por ejemplo mediante reacciones de alquilación. Para ello se recurre a la formación de los correspondientes enolatos de imina. A continuación describiremos algunos ejemplos que ilustran la aplicación de ambos métodos.

En la bibliografía se han descrito métodos generales que permiten la preparación de 2,6-bis(acyl)piridinas que tienen carácter general.²³ El más ampliamente utilizado consiste en la alquilación controlada de bis(2,6-clorocarbonil)piridina, la cual se puede llevar a cabo con reactivos nucleófilos suaves, como los cupratos.²⁴ Este método nos ha permitido obtener la 2,6-divalerilpiridina (Esquema 4). Partiendo de este compuesto, o de la piridina-2,6-dicarbaldehído, se han preparado los ligandos **L27** – **L30**, los cuales no han sido descritos con anterioridad en la bibliografía.



Esquema 4

El método basado en la derivatización de los derivados BIP de la 2,6-diacetilpiridina, es de utilidad en la síntesis de ligandos que presentan grupos funcionales en las cadenas laterales. Para ello, se recurre a la conversión de los ligandos en los correspondientes aniones azaenolato, los cuales se alquilan con bromuros o yoduros de alquilo, como se muestra en el Esquema 5.














Esquema 5

La alquilación de azaenolatos es un método sintético bien establecido,²⁵ que nuestro grupo ha aplicado con anterioridad a la síntesis de ligandos de tipo α -diimina.²⁶ Como base para la desprotonación de las iminas se pueden utilizar diversos reactivos, como los de Grignard,²⁷ *n*-BuLi²⁸ o *t*-BuLi,²⁶ pero los ensayos preliminares que llevamos a cabo usando el ligando **L8** (Ar = 2,6-diisopropilfenil) o **L6** (Ar = Mes) mostraron que el diisopropilamidiuro de litio (LDA) es la base más eficaz. De este modo se han obtenido los ligandos **L31** – **L35**, los cuales presentan grupos funcionales silóxido en el extremo de la cadena R. En el curso de la realización de este trabajo, el grupo de Gibson ha presentado resultados similares.²⁹ En general, estos ligandos sililados se obtienen con rendimientos excelentes, como aceites espectroscópicamente puros, con la salvedad del trimetilsiloxiderivado **L31**, que es muy sensible a la humedad. Este proceso de hidrólisis se completa con facilidad en presencia de una base, dando lugar al ligando hidroxilado

L36. Este mismo compuesto se obtiene asimismo desde el derivado **L33** ($\text{OSiR}_3 = \text{OSiMe}_2\text{tBu}$) empleando fluoruro como catalizador.

Los distintos ligandos BIP con cadenas α -imino distintas de metilo se relacionan en la Tabla 3.

Tabla 3. Ligandos BIP con sustituyentes α -imino distintos de Me.

Lig	α -R	Ar	Rto ^a (%)	Lig	α -R	Ar	Rto ^a (%)
L27	H		67	L32	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_3$		71 ^b
L28	<i>n</i> -Bu		57	L33	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiEt}_3$		86
L29	<i>n</i> -Bu		63	L34	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2\text{tBu}$		92
L30	<i>n</i> -Bu		25	L35	$(\text{CH}_2)_4\text{OSe}_2\text{tPr}$		81
L31	<i>n</i> -Et		57	L36	$(\text{CH}_2)_4\text{OSMe}_2\text{tBu}$		73
				L37	$(\text{CH}_2)_3\text{OH}$		57 o 32 ^c

(^a) Correspondiente a la etapa de condensación. (^b) Este ligando no ha sido aislado en estado puro.

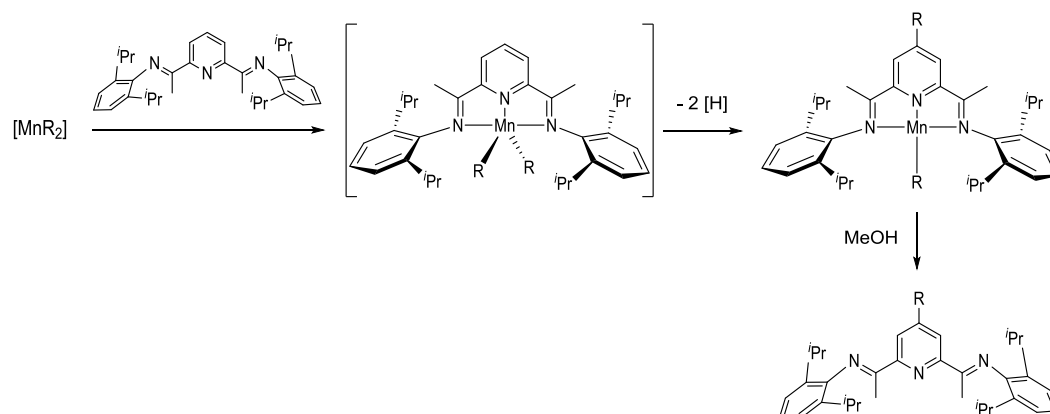
(^c) Rendimientos correspondientes a la hidrólisis del grupo sililo de **L32** o **L34**, respectivamente.

[I.1.]1.4 Modificación del anillo central de los ligandos BIP.

La funcionalización del anillo central de los ligandos BIP es un objetivo que presenta un interés considerable, tanto en lo que respecta a la posible influencia de estos grupos sobre la actividad del catalizador, como por su posible uso para la inmovilización del catalizador sobre soportes inertes. La posición 4 del anillo de piridina es un punto remoto en relación al centro activo del catalizador y, en principio, constituye una posición ideal para introducir un punto de anclaje sin perturbar la actividad del centro activo. La modificación del anillo central del sistema BIP es, en general, una tarea difícil con las técnicas convencionales de síntesis de heterociclos. Grassi³⁰ ha descrito la preparación de ligandos BIP que contienen un grupo *t*-butilo en la posición 4 del anillo de piridina, pero la metodología que emplea se ve restringida a este único ejemplo. Además, existen rutas que permiten introducir sustituyentes halógeno³¹ o un grupo OH, que sirve de punto de enlace para introducir sustituyentes de tipo éter (OR), donde R es una cadena alquílica.³² Cuando la cadena presenta una terminación reactiva de tipo silóxido (SiOR'), permite establecer un anclaje de tipo covalente sobre superficies de sílice.³³ Sin embargo, la introducción de grupos electronegativos en el anillo BIP suele ser perjudicial para la actividad de los catalizadores, que decrece de manera drástica en comparación con los complejos no funcionalizados.

En trabajos llevados a cabo con anterioridad³⁴ en nuestro grupo de investigación en relación con los compuestos organometálicos de Mn(II), se observó que, al hacer reaccionar los derivados alquílicos de Mn(II) de composición $[Mn(THF)R_2]_2$ (R = neofilo, bencilo) con ligandos BIP, uno de los grupos alquilo unidos originalmente al átomo metálico migra con gran facilidad a la posición 4 del anillo de piridina, seguido de una pérdida espontánea de hidrógeno y reducción formal del átomo de manganeso al estado monovalente (Esquema 6). Los complejos de Mn(I) fueron aislados y caracterizados sobre la base de su análisis elemental, susceptibilidad magnética y espectros infrarrojos. Los ligandos modificados fueron descomplejados y caracterizados: cuando los complejos se hidrolizan bajo condiciones controladas, se obtienen los correspondientes ligandos sustituidos con gran selectividad y elevado rendimiento. Este resultado ha permitido

desarrollar una metodología que permite introducir grupos alquilo en el anillo heterocíclico, la cual se describe a continuación.

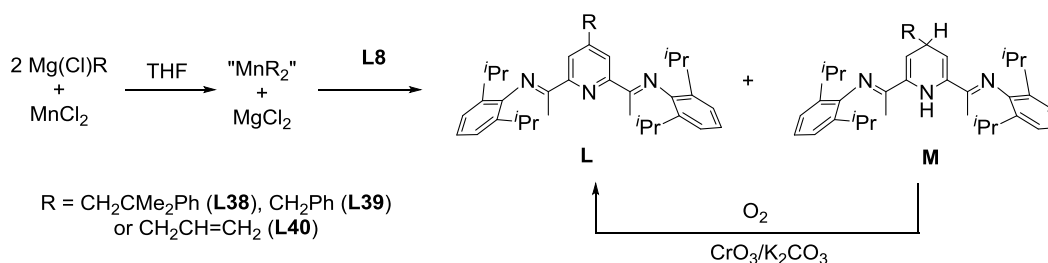


Esquema 6

Los complejos alquílicos de Mn(II) son sustancias extremadamente sensibles al aire, pero se pueden generar con facilidad y usar directamente “*in situ*” sin necesidad de aislarlas. Haciendo reaccionar el cloruro de manganeso anhidro con dos equivalentes de organomagnesiano en THF (R = neofilo, bencilo o alilo), se obtienen disoluciones de color marrón pálido que contienen el correspondiente reactivo $MnR_2 \cdot (THF)_x$. Al tratar estas disoluciones con el ligando BIP **L8** a $-78^\circ C$, tienen lugar varios cambios de color de manera sucesiva, que terminan en una tonalidad roja, similar a la de los complejos de Mn(I) mencionados con anterioridad. El tratamiento de las mezclas de reacción con una pequeña cantidad de agua o metanol, seguido de un sencillo procedimiento para separar los componentes salinos permite separar los componentes orgánicos de las mismas. De manera un tanto sorprendente, los espectros de RMN de los extractos resultantes muestran en todos los casos la presencia de un segundo producto, **M**, además del ligando BIP alquilado, **L**. La proporción de ambos compuestos varía de un caso a otro, pero en todos ellos se encuentran cantidades sustanciales de **M**, que en ocasiones es el componente principal de la mezcla. Los espectros de masas de electrospray de estas mezclas presentan dos señales: una debida al la ión correspondiente ligando BIP alquilado ($[L+H]^+$) y una segunda señal con dos unidades más de masa, lo que indica que la especie **M** difiere de **L** por una unidad H_2 y corresponde por tanto a una dihidropiridina, como se indica en el Esquema 7. Un examen detenido de los espectros de RMN de 1H de las mezclas de reacción pone de manifiesto que la estructura de **M**

conserva la simetría del ligando BIP, ya que, en los tres casos estudiados, se mantiene la equivalencia de los grupos $CH(3, 3')$ del ligando piridina y se observa además un único juego de señales para los fragmentos arílicos. Esta conclusión se ve apoyada por la observación de la señal del átomo de hidrógeno enlazado al carbono 4 del anillo de dihidropiridina a 3.3 – 3.6 ppm, y que esta señal un quintete, debido a los acoplamientos con los dos grupos metino intraanulares ($CH\ 3$ y $3'$) y con el metileno vecino, que presentan valores similares de la constante (≈ 4.5 Hz). Así pues, el compuesto **M** es un derivado de la 2,4 dihidropiridina, único isómero que presenta un plano de simetría a lo largo de la molécula.

Al tratar de aislar los productos orgánicos **L** y **M** en forma pura, se observó que los segundos se oxidan lentamente bajo la acción del aire, incrementando la proporción del primero. Este proceso se puede acelerar añadiendo cantidades catalíticas de CrO_3 y K_2CO_3 . Este procedimiento debe ser aplicado una vez se han eliminado los restos de sales de Mn, ya que estos perturban la acción catalítica del CrO_3 . En los casos que hemos estudiado, los ligandos BIP fueron aislados como sólidos cristalinos con rendimientos del 70 – 80 % sin necesidad de recurrir a métodos cromatográficos de purificación. Conviene no obstante mencionar que intermedio alílico $Mn(C_3H_5)_2(THF)_x$ es inestable a la temperatura ambiente y sus disoluciones no deben permanecer a esta temperatura por más de a 40 min, ya que al cabo de este tiempo estas disoluciones se enturbian y el rendimiento de la reacción decrece de manera significativa. Los ligandos preparados por medio de este procedimiento se relacionan en la Tabla 4.



Esquema 7

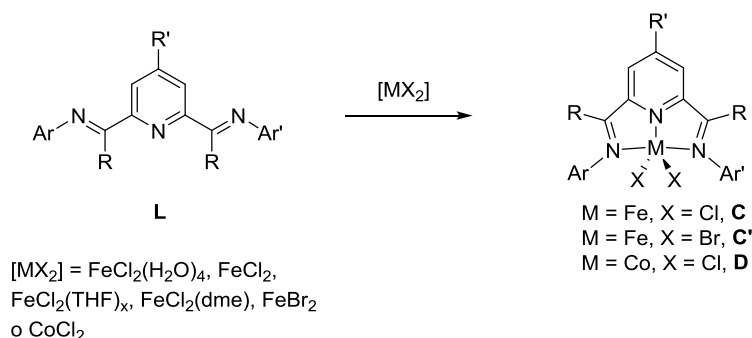
Tabla 4. Derivados del ligando **L8** alquilados en el anillo central de piridina

Lig	R	Rto.
L38	CH_2CMe_2Ph	71
L39	CH_2Ph	81
L40	$CH_2CH=CH_2$	82

[I.1.]2. Síntesis y caracterización de los complejos de hierro y cobalto basados en ligandos BIP.

[I.1.] 2.1. Síntesis directa de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ desde los correspondientes ligandos.

Los complejos halogenados del tipo $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ se obtienen con facilidad al agitar una disolución del correspondiente ligando BIP con cloruro de hierro(II) hidratado en tetrahidrofurano. Aunque el objeto principal de este trabajo se centra en los complejos de hierro, se han preparado también algunos derivados de cobalto $\text{CoCl}_2(\text{BIP})$, con fines comparativos. Estos se preparan de manera análoga, partiendo en este caso de cloruro de cobalto anhidro. En la preparación de estos complejos hemos seguido los métodos originales descritos en las publicaciones originales de Brookhart^[Error! Marcador no definido] y Gibson^[Error! Marcador no definido] (Esquema 8). En casi todos los casos, los complejos se obtienen directamente como precipitados microcristalinos, de color azul intenso los derivados de FeCl_2 y marrón los de CoCl_2 . Este método permite preparar cantidades elevadas de los complejos cuando ello es necesario. Por ejemplo, partiendo del ligando **L4** hemos preparado el correspondiente complejo de hierro **C4** en cantidades de hasta de 50 g, con rendimiento prácticamente cuantitativo (véase la Parte Experimental).



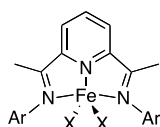
Esquema 8

En algunos casos, el uso de una sal hidratada como producto de partida puede ser una fuente de complicaciones, por ejemplo cuando los ligandos presentan grupos funcionales silóxido (OSiR_3), susceptibles de hidrólisis. En estas ocasiones, es conveniente emplear precursores exentos de agua, como el cloruro de hierro anhidro, u otros más reactivos como el $\text{FeCl}_2(\text{THF})_x$, o el $\text{FeCl}_2(\text{dme})$. El FeBr_2 anhidro es un buen

precursor para la preparación de los bromocomplejos de hierro. En la preparación de los mencionados complejos funcionalizados, observamos que la presencia del grupo sililo incrementa de manera muy notable su solubilidad, por lo que no precipitan directamente de THF. No obstante, los productos se obtienen con facilidad cuando las disoluciones resultantes del exceso del complejo precursor y se concentran bajo vacío.

En las Tablas 5 – 7 se relacionan los complejos preparados por el método anterior.

Tabla 5. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP simétricamente sustituidos.



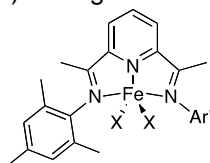
Comp.	X	Ar	$[\text{FeX}_2]^a$	Esc. /Rto. ^b	Comp.	X	Ar	$[\text{FeX}_2]^a$	Esc. /Rto. ^b
C3 ^{7-10,13}	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.8/ 60	C10	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.8/ 60
C4 ^{11,12}	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	100/ 99	C11	Cl		(c)	28/ 99
C5 ^{5,7-10,13-15}	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	20/ 99	C12 ^{10,11}	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	5/ 80
C6 ^{5,7,8,10,16}	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2/ 90	C13	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	3/ 84
C7 ⁸⁻¹⁰	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	4/ 81	C14	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.5/ 67
C8 ^{5,7,9,10,13,16}	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2/ 92	C'7	Br		FeBr_2	2/ 71
C9	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.4/ 60					

(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Preparado por el método plantilla (ver sección 1.3.2.5).

Nuestra experiencia, confirmada por los informes de otros grupos de investigación, indica que estos complejos se obtienen directamente con un grado de pureza analítica y no requieren tratamientos adicionales de purificación. Sin embargo, a lo largo de nuestro trabajo se produjeron frecuentes problemas técnicos con el instrumento analítico, aparentemente relacionados con las muestras de los complejos de

hierro, por lo que no todas las muestras pudieron ser analizadas (véase la Parte Experimental). En estos casos hemos usado la medida del momento magnético como criterio alternativo de pureza. Las medidas del momento magnético a la temperatura ambiente (realizadas en una balanza magnética, o por resonancia magnética nuclear, mediante el método de Evans) proporcionan valores del momento magnético (μ_{eff}) comprendidos entre 4.9 y 5.5 m. B los de hierro, y entre 4.6 y 5.0 m. B los de cobalto. Estos valores se pueden considerar típicos complejos de Fe(II) y Co(II) de alto espín, que presentan 4 y 3 electrones desapareados, respectivamente.

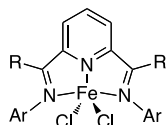
Tabla 6. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP no simétricos con $\text{Ar} \neq \text{Ar}'$ *



Comp.	X	Ar'	$[\text{FeX}_2]^a$	Esc. /Rto. ^b	Comp.	X	Ar'	$[\text{FeX}_2]^a$	Esc. /Rto. ^b
C17	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.4 / 93	C23	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1 / 82
C18	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.8 / 78	C24	Cl		(c)	1.3 / 35
C19	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2 / 90	C25	Cl		(c)	0.5 / 36
C20	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.4 / 77	C26	Cl		(c)	
C21	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.5 / 91	C41	Cl		(c)	1.6 / 80
C22	Cl		$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.8 / 60	C42*	Cl		(c)	0.8 / 23

(*) Ar = mesitilo en todos los casos excepto **C42**, en el que es 2,6-diisopropilfenilo. (a) Compuesto precursor.

(b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Preparado por el método plantilla (ver sección 1.3.2.6).

Tabla 7a. Complejos con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino \neq Me.

Comp.	R	Ar	[FeX ₂] ^a	Esc./Rto. ^b
C27	H		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	0.7 /79
C28	<i>n</i> -Bu		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	6.0 /98
C29	<i>n</i> -Bu		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	1.5/77
C30	<i>n</i> -Bu		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	1.0 /65

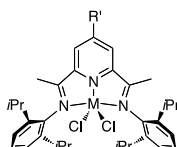
(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%).

Tabla 7b. Complejos con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino \neq Me.

Comp.	R	Ar	[FeX ₂] ^a	Esc./Rto. ^b
C33	(CH ₂) ₃ OSiEt ₃		FeCl ₂	3.4 /71
C34	(CH ₂) ₃ OSiMe ₂ - <i>t</i> -Bu		FeCl ₂	1.8 /84
C35	(CH ₂) ₄ OSiEt ₂ - <i>i</i> -Pr		FeCl ₂	2.5 /83
C36	(CH ₂) ₄ OSiMe ₂ - <i>t</i> -Bu		FeCl ₂	0.5/58
C37	(CH ₂) ₃ OH		FeCl ₂	2.5/61



(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%).

Tabla 8. Complejos de Fe y Co con ligandos BIP modificados en el anillo de piridina.

Comp.	R'	[FeX ₂] ^a	Esc./Rto. ^b
C8	H	FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	2.0 / 92
C38	CH ₂ CMe ₂ Ph	FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	1.2 /85
C39	CH ₂ Ph	FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	1.0 / 45
C40	CH ₂ CH=CH ₂	FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	0.8 /40
D8	H	CoCl ₂	3.1 / 91
D38	CH ₂ CMe ₂ Ph	CoCl ₂	1.0 / 58
D39	CH ₂ Ph	CoCl ₂	0.8 / 46
D40	CH ₂ CH=CH ₂	CoCl ₂	0.9 / 54

(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%).

[I.1.]2.2. Caracterización de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$.

Aspectos Estructurales.- Las características principales de las estructuras de los complejos halogenados de hierro y cobalto con ligandos BIP son bien conocidas. Los ejemplos más conocidos de estas estructuras fueron descritos por Gibson y Brookhart en sus artículos acerca de la actividad catalítica de estos compuestos.^{4,5,7} Con posterioridad, han aparecido en la bibliografía numerosos ejemplos de este tipo de complejos, algunos de los cuales se han caracterizado por difracción de rayos X.³⁵ El centro metálico pentacoordinado puede adoptar una geometría bien de tipo bipiramidal trigonal, o bien piramidal cuadrada, esta última con mayor frecuencia. En la geometría bipiramidal trigonal, los átomos de nitrógeno de los grupos imino se encuentran en posiciones aproximadamente axiales, en tanto que los dos átomos de halógeno y el nitrógeno heterocíclico se sitúan en el plano ecuatorial. Este tipo de estructura se ve favorecida por ligandos que no presentan un alto grado de congestión estérica, por ejemplo los derivados con Ar, Ar' = mesitilo (**L6**).⁷ Cuando el complejo presenta un grado significativo de congestión estérica, el poliedro de coordinación se asemeja a una pirámide cuadrada más o menos distorsionada, cuya base está formada por los tres átomos de nitrógeno del ligando y uno de los halógenos, en tanto que el átomo de halógeno restante se sitúa en la posición apical. Este tipo de estructura es la que se encuentra en la mayor parte de los complejos caracterizados estructuralmente, y se ejemplifica en los derivados del ligando **L8** (Ar, Ar' = 2,6-diisopropilfenilo).⁵ En la Figura 2 se ilustran ambos tipos de estructuras.

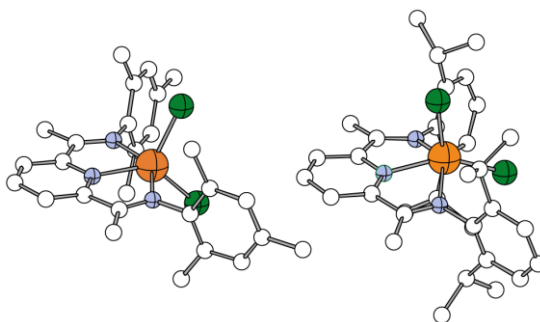


Figura 2: Estructuras cristalinas de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ **C6** (bipiramidal trigonal)⁷ y **C8** (pirámide cuadrada).⁵

Por representar un tipo de derivado poco común, en el presente trabajo se han determinado las estructuras cristalinas de los complejos de Fe y Co **C38** y **D38** (Figura 3). Estos son análogos de los complejo **C8**⁵ y **D8**,⁷ respectivamente, que presentan un grupo alquilo en la posición 4 del anillo aromático. Estos complejos fueron cristalizados desde diclorometano a -20 °C. En uno de los intentos que se llevaron a cabo para cristalizar el complejo de hierro, se obtuvo una cosecha de cristales de color marrón, correspondientes a un complejo binuclear de hierro, **E40**, cuya estructura se presenta en la Figura 4.

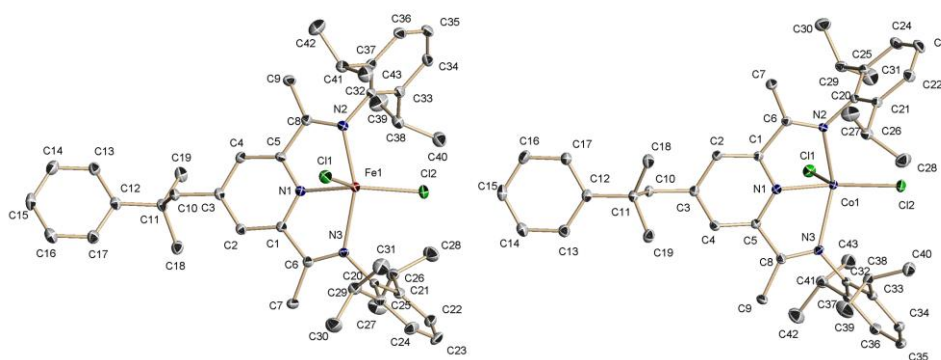


Figura 3. Estructuras cristalinas de los complejos **C38** (izquierda) y **D38** (derecha).

Tabla 9. Distancias y ángulos más relevantes en **C38** y **D38**, y sus variaciones respecto a los valores observados en **C8** y **D8**.⁷

Enlace/ Ángulo	C38	Δ_{Fe}^a	D38	Δ_{Co}^a
M1–N1	2.0781(17)	–0.0099	2.0529(11)	0.0019
M1–N2	2.2149(16)	–0.0231	2.2090(11)	–0.002
M1–N3	2.2371(15)	–0.0129	2.2186(11)	0.0076
M1–Cl2	2.2651(6)	–0.0009	2.2554(5)	0.0044
M1–Cl1	2.3139(6)	0.0029	2.2847(4)	–0.0083
N1–C5	1.343(2)	0.005	1.3343(18)	–0.0047
N1–C1	1.342(2)	0.005	1.3377(17)	0.0007
N2–C8	1.289(3)	0.004	1.2828(17)	0.0058
N3–C6	1.284(2)	0.004	1.2866(17)	0.0066
C5–C8	1.488(2)	0.005	1.4931(18)	0.0031
C4–C5	1.385(3)	0.001	1.3921(18)	0.0091
C3–C4	1.400(3)	0.012	1.4018(18)	0.0128
C2–C3	1.398(3)	0.027	1.3955(19)	0.0265
C1–C2	1.388(3)	–0.009	1.3893(18)	–0.0077
C1–C6	1.489(3)	0.008	1.4897(19)	–0.0053
Cl1–M1–Cl2	117.64(2)	0.19	116.726(16)	0.2
N1–M1–Cl2	147.86(5)	0.00	148.60(3)	2.0
N1–M1–Cl1	95.53(4)	–0.07	94.65(3)	1.75

(a) Diferencia con las medidas análogas en los complejos **C8** y **D8**.

Los complejos **C38** y **D38** son isomorfos: cristalizan en el mismo grupo puntual (C_c , monoclinico), y las dimensiones de sus celdillas son casi idénticas. Como se puede ver, ambas moléculas presentan la misma configuración. El grupo neofilo se extiende de manera que el grupo fenilo y el anillo de piridina se disponen *antiperiplano* respecto al enlace C10-C11. Como ocurre en los complejos no sustituidos **C8** y **D8**, el entorno de coordinación de los átomos de hierro y cobalto es de tipo pirámide cuadrada. Si se comparan las distancias y ángulos de enlace con las que se observan en estos dos últimos compuestos, se concluye que los efectos de la presencia del sustituyente neofilo sobre el resto de la molécula son muy pequeños. Los enlaces del anillo de piridina C2-C3 y C3-C4, que se sitúan junto al grupo alquilo, son los que presentan una mayor variación, alargándose por 0.012 y 0.027 Å en ambos complejos. En promedio, las diferencias entre los complejos no sustituidos y sus derivados alquilados (calculado sobre la base el conjunto de las medidas que se muestran en la Tabla 9) son muy pequeñas, de 0.012 Å para el derivado de Fe y 0.008 Å para el de Co, lo cual parece confirmar que la alquilación del anillo central apenas tiene efecto sobre el resto de la molécula.

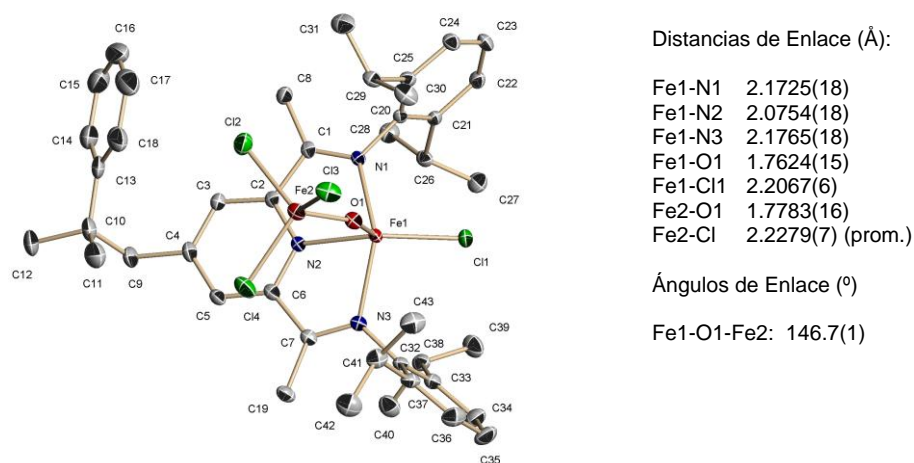


Figura 4. Estructura cristalina del compuesto **E38**.

En el complejo **E38**, el átomo de hierro central se enlaza a una unidad FeCl_3 a través de un átomo de oxígeno. Brookhart y Small han descrito la formación de un compuesto semejante al tratar de cristalizar el complejo **C7**.⁹ La unidad Fe-O-Fe es angular (146.7°), y esto sugiere que el átomo de oxígeno corresponde en realidad a un grupo OH, aunque el hidrógeno no pudo ser localizado en el mapa de densidad

electrónica. En este caso, se trataría de un complejo de valencia mixta Fe(II)-Fe(III). Sin embargo, no disponemos de pruebas adicionales que confirmen esta propuesta, ya que el espectro IR de este compuesto no presenta bandas asignables a $\nu(\text{OH})$. Es interesante mencionar que el fragmento neofilo no adopta en este caso la misma conformación observada en **C38** y **D38**, lo cual podría ser debido a efectos de empaquetamiento impuestos por la forma diferente de esta molécula.

Propiedades magnéticas, y espectros electrónicos y vibracionales.- Como se ha mencionado con anterioridad, los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ presentan momentos magnéticos comprendidos entre 4.9 y 5.5 m. B., ligeramente mayores que el valor de espín solo para cuatro electrones desapareados (4.9 m. B.), pero que se pueden considerar típicos para complejos de Fe(II) de alto espín. Los valores medidos en estado sólido (balanza magnética) y en disolución, por el método de Evans, se encuentran en excelente acuerdo. Estos complejos presentan de manera prácticamente invariable un color azul oscuro, causado por una banda de absorción intensa situada a unos 700 nm en el espectro visible. Esta banda ha sido asignada a una transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT),³⁶ si bien estas últimas suelen presentar energías algo más elevadas. Parece que el descenso de la frecuencia podría ser debido a la deslocalización electrónica en el ligando BIP.³⁵ Sin embargo, cuando se compara la posición de esta banda en los espectros de los distintos complejos, se observa que apenas se afecta por los efectos electrónicos de los sustituyentes: por ejemplo, la banda se sitúa en la región 700 – 710 nm tanto en los derivados halogenados **C10** – **C13** como en los complejos **C5** y **C6**, que presentan los grupos mesitilo y 2,6-dimetilfenilo, respectivamente. No obstante, se observa que el tamaño de los sustituyentes ejerce un pequeño efecto batocrómico, ya que el máximo de absorción se desplaza a frecuencias más bajas en los complejos con mayor impedimento estérico, como se muestra en la Figura 5. Asimismo, los efectos de origen estérico podrían ser también responsables de un ligero desplazamiento de la absorción visible hacia frecuencias más bajas que se observa en algunos de los complejos que presentan grupos α -imino más voluminosos que el metilo. Resulta interesante mencionar que la presencia de grupos en la posición 4 del anillo apenas influye en la posición de este máximo de absorción. Esto está de acuerdo con la ausencia de efectos observables en las estructuras cristalinas de estos complejos, y

refuerza la idea de que este tipo de sustitución apenas perturba la estructura electrónica de los complejos.

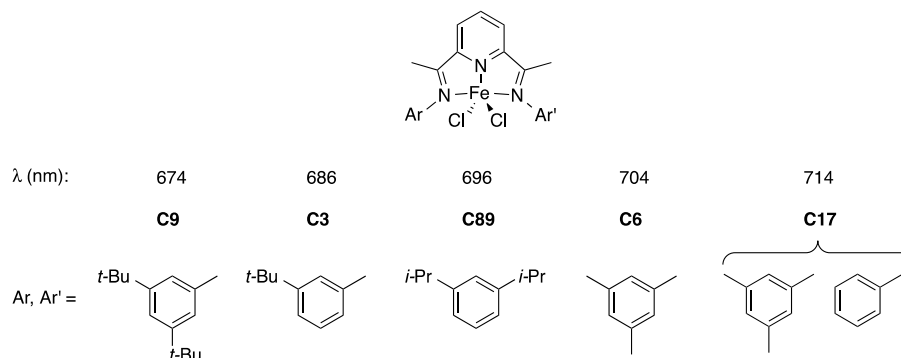


Figura 5. Posición de la absorción visible en varios complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$.

La característica más acusada de los espectros IR de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ es la presencia de varias bandas de absorción de intensidad media en la región $1640 - 1520 \text{ cm}^{-1}$, que se asignan a las vibraciones de tensión de los enlaces carbono-nitrógeno del ligando imina y del fragmento heterocíclico. En general, la frecuencia de estas bandas decrece $20 - 40 \text{ cm}^{-1}$ en comparación con las de los correspondientes ligandos, y presentan también intensidades apreciablemente menores. Ambos efectos son consistentes con el modo de coordinación tridentado del ligando BIP. Tanto en los ligandos libres como en los correspondientes complejos, la posición de la banda de frecuencia más alta, que posiblemente es la que presenta una mayor contribución de la vibración del $\text{C}=\text{N}$ de imina, presenta una ligera influencia de la naturaleza del sustituyente Ar. La frecuencia de ésta tiende a aumentar ligeramente en los derivados que presentan sustituyentes halogenados, y a disminuir en aquellos en los que estos grupos presentan un mayor tamaño. Sin embargo, la magnitud de estos efectos es pequeña (unos 10 cm^{-1}) y de escasa significación práctica.

Los espectros IR resultan también de interés a la hora de caracterizar los complejos que presentan algún tipo de grupo funcional adicional en el ligando BIP. Por ejemplo, la presencia de grupos silóxido en los complejos **C33** – **C36** da lugar a absorciones características en la zona de 1100 cm^{-1} , debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces $\text{Si}-\text{O}$, y el derivado hidroxilado **C37** presenta la banda característica de $\nu(\text{O}-\text{H})$ a 3390 cm^{-1} .

Espectros de resonancia magnética nuclear. A pesar de su carácter paramagnético, los complejos de Fe(II) y Co(II) de alto espín suelen proporcionar espectros de RMN de ^1H útiles. Estos presentan todas las características típicas de los espectros de RMN paramagnéticos, como son una amplia dispersión de las señales (-80 - +100 ppm), las cuales poseen anchuras que varían desde decenas a centenares de Hz. Debido a ello, no es posible observar las escisiones debidas a los acoplamientos protón-protón, que raramente exceden la decena de Hz. Aunque hemos realizado algunos intentos de registrar espectros de ^{13}C , en ningún caso ha sido ello posible.

En la Figura 6 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de ^1H correspondientes a los complejos **C12**, **C6**, **C5** y **C8**. En la bibliografía se han descrito con algún detalle los espectros de algunos complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$,⁷ pero son muchas las publicaciones que no incluyen estos datos. Esta carencia se justifica porque la obtención de espectros de RMN de calidad de compuestos paramagnéticos precisa alguna experiencia. En la sección experimental se detallan los parámetros que hemos empleado en el registro de este tipo de espectros. En general, la mayor dificultad se encuentra en la baja intensidad relativa de las señales de los complejos paramagnéticos en comparación con las de los compuestos diamagnéticos, que en parte se debe a la anchura mucho mayor de las primeras. Debido a esta circunstancia, a primera vista las señales debidas a impurezas diamagnéticas (trazas de disolventes, grasa, señal residual del disolvente deuterado) dominan los espectros de estos complejos, y sólo una inspección más detallada revela todas las señales del espectro, que por lo demás aparecen en zonas muy alejadas de la región “diamagnética” del espectro. Por esta razón, en la Figura 6 se ha suprimido la región comprendida entre 0 y 8 ppm, en la que aparecen las señales debidas a las impurezas de especies diamagnéticas, si bien hay que tener en cuenta que algunas de las señales de los complejos paramagnéticos pueden aparecer también en esta zona.

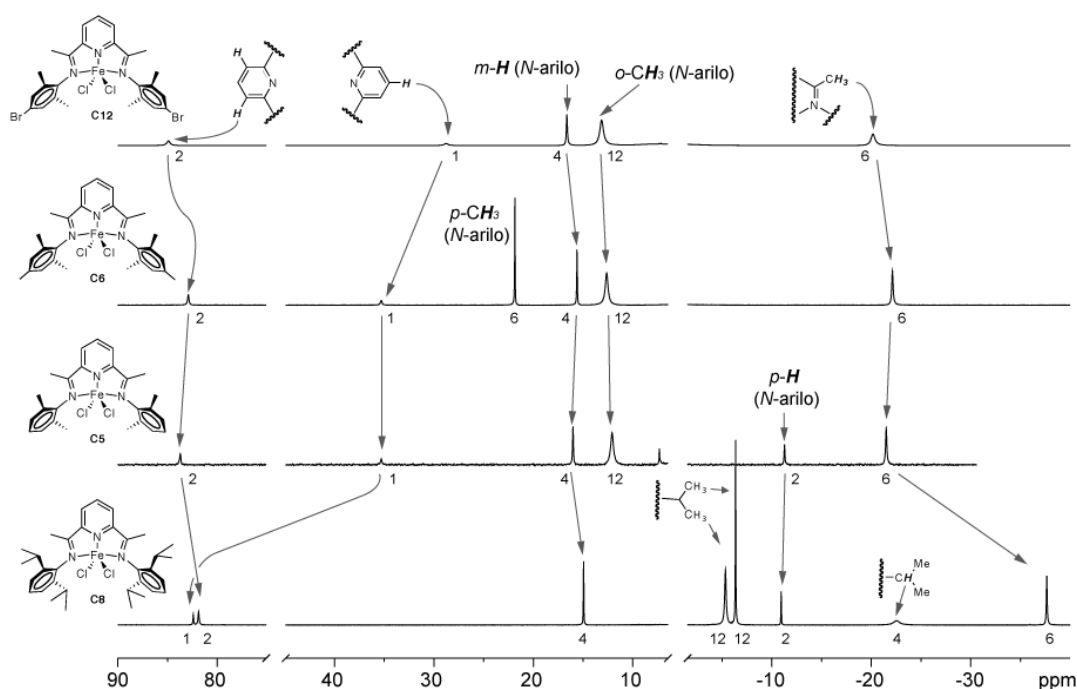


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H de los complejos **C12**, **C6**, **C5** y **C8**. Debajo de cada señal se indica su intensidad relativa aproximada.

Como se expuso en la Introducción, los efectos de apantallamiento que determinan los desplazamientos químicos en los espectros de compuestos diamagnéticos tienen aquí una importancia menor, y la posición de las señales queda determinada casi por completo por sus desplazamientos isotrópicos, los cuales no resultan fáciles de predecir, al menos por medio de reglas sencillas. En ausencia de acoplamiento protón-protón, sólo las consideraciones basadas en el número y la intensidad de las señales permite realizar asignaciones. Como veremos a continuación, y a pesar de que la posición de las señales puede variar de manera considerable, las analogías entre los espectros de complejos similares permiten detectar regularidades que resultan útiles a la hora de completar las asignaciones. Estas regularidades afectan no sólo a la posición de las señales sino también a su anchura.

La Figura 6 sirve como ejemplo típico para ilustrar los razonamientos que permiten asignar las señales de los espectros de estos complejos. El complejo **C12** representa un caso particularmente favorable a la asignación, ya que cada una de sus señales presenta una intensidad diferente. Así, vemos que el anillo de piridina dará lugar a dos señales, una de ellas con intensidad relativa 1 para el átomo H4 y otra de

intensidad 2 para los átomos equivalentes H3 y 3'. A su vez, los grupos arilo darán origen a otras dos señales, correspondientes a los cuatro sustituyentes metilo (intensidad = 12) y a los cuatro protones *meta* (intensidad 4). Finalmente, cabe esperar una única señal de intensidad 6 para los grupos α -metilo de la función imina, lo que hace un total de 5 señales diferentes con intensidades 1:2:4:6:12. El número de señales observadas en la práctica es, efectivamente, 5. Aunque las intensidades reales raramente se ajustan de manera precisa a las expectativas, se comprueba enseguida que estas siguen el patrón esperado. Siguiendo el espectro de izquierda a derecha, las señales se pueden asignar, respectivamente a H 3 y 4 del anillo de piridina, los *m*-H de los anillos aromáticos, los grupos metilo arílicos, y finalmente a los α -metilo. A continuación, resulta de interés comparar el espectro anterior con el del derivado de mesitilo **C6** situado debajo. Un recuento similar nos lleva a la conclusión de que en este caso cabe esperar 6 señales, con intensidades relativas 1:2:4:6:6:12. Así pues, en este complejo podemos identificar también de manera directa casi todas las señales, excepto las de intensidad 6, correspondientes a los metilos aromáticos *para* y a los α -metilo de la imina. No obstante, se puede constatar que entre los complejos **C12** y **C6** se dan parecidos notables. Por ejemplo, las señales del anillo de piridina aparecen en posiciones similares, con los átomos de hidrógeno 3,3' situados en el extremo de campo bajo del espectro. También es significativa la similitud tanto en desplazamientos como anchuras, de las señales correspondientes a los *m*-H y a los metilos *orto* de los grupos mesitilo. La analogía permite salir de dudas en cuanto a la asignación de las señales de intensidad relativa 6: una de las dos, que aparece en el extremo de campo alto del espectro, a -22 ppm, puede ser asignada al metilo α de la imina por su similitud en posición y anchura con la correspondiente resonancia en el espectro de **C12**. Por tanto, la otra señal de intensidad 6 en este espectro, situada a +22 ppm, deberá corresponder a los metilos *para* de mesitilo. Resulta interesante observar que esta señal es también apreciablemente más aguda que la correspondiente de los metilos *orto*, ya que estos se encuentran más cercanos al átomo central y perciben su influencia magnética a través del espacio (es decir, por *acoplamiento dipolar*). El acoplamiento dipolar tiende a disminuir el tiempo de relajación de estos núcleos, lo cual explica su mayor anchura. Las analogías anteriores se ven confirmadas cuando consideramos el espectro de **C5**. Este complejo se diferencia de los anteriores por la ausencia de sustituyentes en las posiciones *para* en los anillos aromáticos. La señal de intensidad 6 aparece nuevamente en la misma zona próxima a

-22 ppm, y, en cambio, se observa a -11 ppm una nueva señal de intensidad relativa 2, correspondiente a los átomos de hidrógeno *para* de mesitilo.

Por último, merece la pena considerar aquí el espectro del complejo **C8**, en el que los anillos aromáticos presentan sustituyentes *i*-propilo en las posiciones *orto*. La presencia de estos grupos introduce una pequeña complicación adicional, ya que la simetría propia de la molécula confiere carácter diastereotópico a los grupos metilo dentro de cada *i*-Pr, que originan dos señales de intensidad relativa 12 H. De esta observación se deduce que los anillos aromáticos no giran, o lo hacen con lentitud. En caso contrario, el efecto giro sería el promediar los entornos químicos de los grupos metilo, con lo que se observaría una sola señal con intensidad relativa 24 H. Otro detalle de este espectro que es digno de mención es el la posición de la señal de 1 H debida al H4 del anillo de piridina, la cual se desplaza a campo más bajo que en el resto de los ejemplos que se recogen en la Figura 6. Esta observación plantea el problema de hasta qué punto se cumplen las analogías que hemos empleado en las deducciones anteriores. Con el fin de facilitar la comparación de los datos espectroscópicos entre los distintos complejos, hemos confeccionado el gráfico que se muestra en la Figura 7 que se basa en los datos correspondientes a los complejos simétricos, en los que los grupos arilo son iguales. La principal conclusión que se puede extraer de este gráfico es que, efectivamente, las señales análogas tienden a agruparse en intervalos bien definidos. En algunos casos estos intervalos pueden resultar muy amplios, en especial en el caso del átomo H4 del anillo de piridina, el cual se extiende a lo largo de más de 60 ppm. Sin embargo, en otros casos son lo suficientemente estrechos como para resultar de utilidad a la hora de resolver ambigüedades en la asignación de las señales. Resulta también destacable que las señales pertenecientes al anillo de piridina y los α -metilo de la imina presentan desplazamientos isotrópicos más pronunciados que la mayor parte de las señales originadas por los grupos arilo. Esto es debido a que el sistema piridina-diimina permite una fácil deslocalización del espín electrónico sobre los primeros, en tanto que la posición aproximadamente ortogonal de los anillos aromáticos dificulta dicho efecto. Aún así, algunas señales correspondientes a los sustituyentes *orto* presentes en estos anillos, como, por ejemplo, los grupos CH pertenecientes a los grupos isopropilo, presentan desplazamientos importantes, además de un visible ensanchamiento. Como se ha sugerido con anterioridad para los grupos metilo *orto*, ello es debido a la proximidad espacial de estos átomos de hidrógeno al centro metálico. Conviene tener en cuenta que, por razones de impedimento estérico, la orientación más favorable del grupo

isopropilo es la que obliga a este átomo de hidrógeno a orientarse hacia el átomo metálico. En contraste, las señales de los grupos que perciben más débilmente el efecto paramagnético, como los sustituyentes situados en cadenas conectadas a la función imina al anillo de piridina aparecen invariablemente en la región diamagnética (-1 – 10 ppm) o en sus proximidades, y suelen ser relativamente agudas, con anchuras de sólo algunas decenas de Hz.

Algunos compuestos, entre los que destaca el derivado **C3**, presentan señales particularmente anchas. Esto podría ser debido a la existencia de un proceso fluxional debido a la rotación restringida de los grupos arilo. En algunos complejos, marcados con asterisco en la Figura 6, dicho proceso de rotación es lento en la escala de RMN, lo cual permite la observación de isómeros geométricos. La isomería de estos complejos será abordada con mayor detalle en la parte 2ª de los Resultados y Discusión.

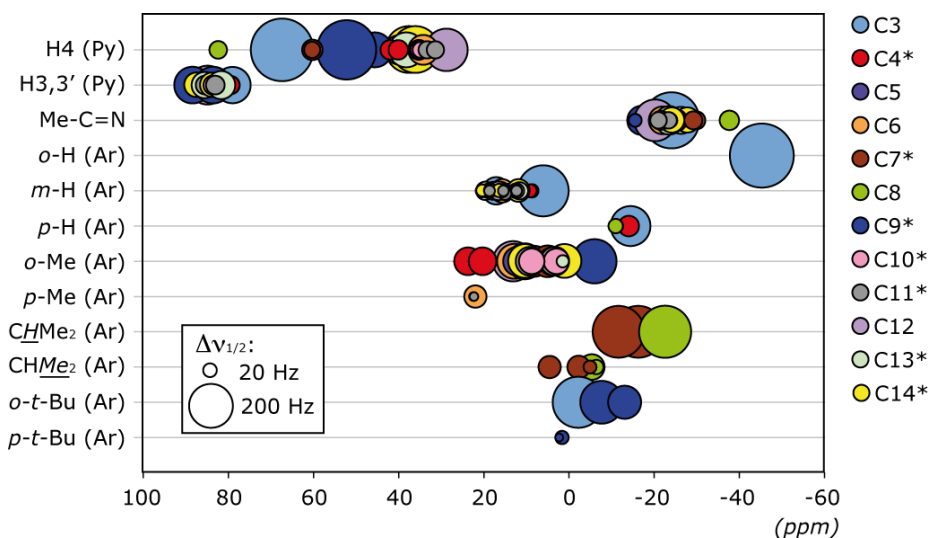


Figura 7. Representación gráfica de los desplazamientos químicos (abcisa) y anchuras (radio de la marca) de las señales de RMN ^1H de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ que presentan un solo grupo Ar. Los compuestos marcados con un asterisco presentan dos isómeros.

Por medio de razonamientos semejantes a los que se han expuesto más arriba, y haciendo uso de las relaciones que se ponen de manifiesto en la Figura 6, se hace posible el análisis de espectro más complejos, como los que producen los derivados no

simétricos que presentan dos grupos arilos diferentes. En la Figura 8 se reproduce un ejemplo de este tipo de espectros, correspondiente al derivado **C22**. Casi todos los complejos no simétricos preparados en este trabajo presentan un grupo arilo común, el mesitilo, por lo que este espectro se compara con el del derivado simétrico de mesitilo, **C6**. La menor simetría de los derivados mixtos complica sus espectros, ya que los grupos α -imino pierden su equivalencia, como lo hacen también los átomos de hidrógeno 3,3' del anillo de piridina. Este extremo se comprueba con facilidad, ya que el espectro de **C22** presenta dos señales de intensidad 3 en la región de campo alto, asignable a los grupos α -Me. El centro de gravedad de estas dos señales se encuentra próximo a la zona en la que se observa la señal de α -metilo de **C6**.

El compuesto **C22** carece de elementos simetría, ya que el segundo grupo arilo contiene un solo sustituyente *orto*. El grupo mesitilo pierde en este entorno su equivalencia axial, por lo que, en principio, cabe esperar dos señales diferentes para los *o*-Me y otras dos para los *m*-H de este grupo. Sin embargo, dicha inequivalencia no sería observable si alguno de los anillos pudiese girar con rapidez. Un análisis cuidadoso del espectro pone de manifiesto que esto no ocurre. En la región comprendida entre -10 y +25 ppm, se observan 5 señales de intensidad 3, que corresponden a los tres metilos del grupo mesitilo, y a los dos del *i*-propilo, ya que estos son diastereotópicos. La comparación de los desplazamientos químicos de estas señales con el gráfico de la Figura 6 sugiere que las señales de metilo isopropílico son probablemente las que se sitúan a campo más alto. Por otro lado, la señal situada a +22 ppm se identifica como el *p*-Me del grupo mesitilo, por el evidente parecido que guarda en anchura y posición con la señal correspondiente de **C6**. La mayor parte de los complejos asimétricos que se han preparado en este trabajo presentan un solo sustituyente *orto* en el grupo arilo variable. En todos estos casos se verifica la inequivalencia de los metilos *orto* del fragmento mesitilo. Por tanto, cabe concluir que en todos estos compuestos se da una situación de rotación restringida a pesar de que la ausencia de uno de los sustituyentes *orto* en uno de los grupos arilo debe facilitar el giro del mismo.



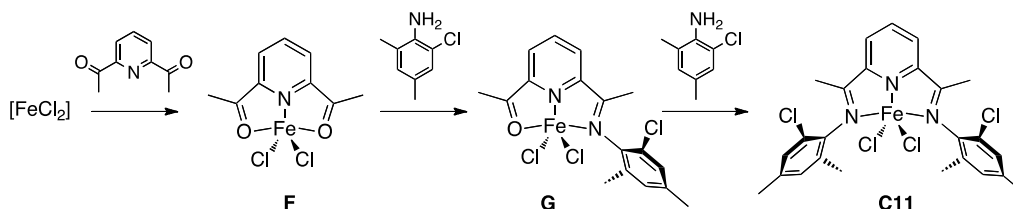
residual del disolvente (CD_2Cl_2), y a trazas de clorobenceno en el caso de **C22**.

[I.1.]2.3. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ por métodos “plantilla”

Aunque la preparación de los complejos de hierro y cobalto es por lo general muy sencilla, la de los correspondientes ligandos puede no serlo tanto, debido a la baja reactividad de las anilinas o a la escasa selectividad de las reacciones de condensación, en especial cuando se trata de preparar derivados no simétricos. En el curso de nuestra colaboración con la compañía Repsol, se planteó la necesidad de llevar a cabo preparaciones en escalas relativamente elevadas de algunos complejos, como el **C11**, en las que la síntesis de los correspondientes ligandos BIP resulta problemática. Con el fin de sortear estas dificultades, hemos puesto a punto un método alternativo, que consiste en llevar a cabo la reacción de condensación en la esfera de coordinación del metal. En estas reacciones, el sustrato electrófilo, por ejemplo la diacetilpiridina, se coordina previamente al metal, que actuará como ácido de Lewis, activándolo frente al nucleófilo (la anilina). La función imina nace así coordinada al centro metálico, que en lo sucesivo actúa como agente protector, impidiendo que tengan lugar otras reacciones en este centro. La capacidad directora de los átomos metálicos en la generación de estructuras moleculares más o menos complejas es bien conocida, y se viene explotando desde la década de 1960 en técnicas que se agrupan bajo el término de “síntesis plantilla” o “template syntheses” en inglés.³⁷ El caso que exponemos a continuación constituye un ejemplo sumamente sencillo, pero muy útil al mismo tiempo, ya que permite generar ligandos BIP de una manera controlada y muy selectiva. La síntesis de esta clase de ligandos por métodos de tipo “plantilla” apenas cuenta con precedentes, con la excepción de un ejemplo en el que se emplea una sal de níquel.²² En el presente trabajo hemos comprobado que el ión hierro(II) es también efectivo, lo que permite la síntesis directa de los complejos sin necesidad llevar de una etapa de transferencia del ligando al átomo de hierro.

Comenzamos este estudio investigando la formación del complejo **C11** por reacción del cloruro de hierro hidratado con un exceso moderado de 2,6-diacetilpiridina y 2-cloro-2,6-dimetilanilina (proporciones relativas 1:1.5:3.1) en CH_2Cl_2 (50 °C) o clorobenceno (100 °C, Esquema 9). El seguimiento de estas reacciones por espectroscopia de RMN de ^1H reveló la formación de dos especies principales, una de ellas identificada como el complejo deseado (**C11**), y la segunda como una especie paramagnética que contiene fragmentos derivados de la 2,6-diacetilpiridina y la anilina

en proporción 1:1, y que por tanto asignamos al complejo de monoimina **G**. Es prácticamente seguro que en esta reacción se forma también el complejo $\text{FeCl}_2(2,6\text{-diacetilpiridina})$ (**F**), no puede ser detectado ya que como veremos más adelante, este tipo de complejos no da lugar a espectros de RMN de ^1H que resulten observables, al menos en las condiciones que empleamos de forma habitual.



Esquema 9

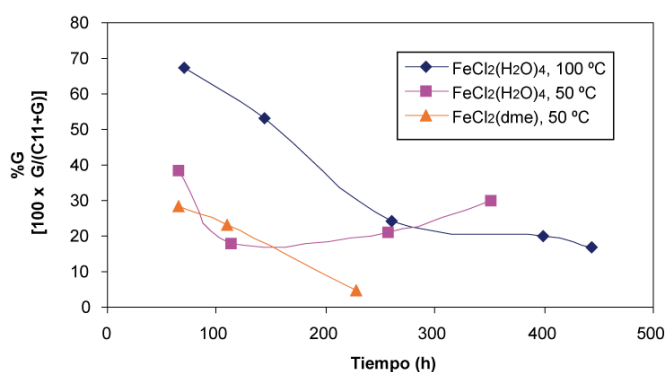


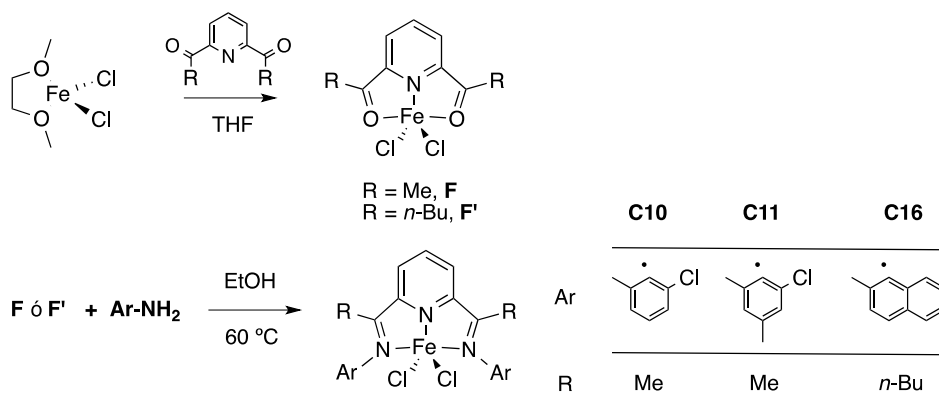
Figura 9. Evolución del porcentaje de complejo monoimina durante la síntesis de **C11**.

La Figura 9 representa la variación de la proporción relativa del complejo de monoimina **G** respecto a la suma **C11** + **G** (expresada en porcentaje), ya que, al no ser posible la detección de **F**, los datos de RMN no permiten estimar de manera directa el rendimiento total de la reacción. Como se puede ver, cuando se parte de la sal hidratada, la conversión de **G** en **C11** no llega a ser completa, sino que se detiene en torno a un 80 %, tanto a 50 como a 100 °C. Considerando que este problema podría ser debido a la presencia de una cantidad de agua excesiva en el medio de reacción, se repitió el ensayo a 50 °C, usando en este caso el precursor $\text{FeCl}_2(\text{dme})$. En este nuevo experimento se observó que el intermedio monoimina **G** se consume por completo pero,

en la práctica, el aislamiento del producto **C11** con un grado de pureza satisfactorio presentó grandes dificultades.

Con el fin de mejorar en lo posible la selectividad de la reacción y reducir la formación de productos secundarios, decidimos llevar a cabo la reacción sobre una muestra del complejo **F**, previamente aislado. Este compuesto se obtiene con rendimiento prácticamente cuantitativo al hacer reaccionar el $\text{FeCl}_2(\text{dme})$ con 2,6-diacetilpiridina en THF.³⁸ Es un sólido de color morado, cuyo momento magnético ($\mu_{\text{ef}} = 5.23 \text{ m. B.}$) está de acuerdo con su formulación como un complejo mononuclear de Fe(II) con configuración de alto espín. No se han podido registrar espectros de RMN informativos de este compuesto, pero la banda de absorción IR característica de $\nu(\text{CO})$ disminuye unos 30 cm^{-1} respecto al valor observado en el ligando libre (1675 frente a 1707 cm^{-1}), lo cual sugiere que este complejo presenta una estructura análoga a la de complejos de los ligandos BIP, en la que ambos grupos carbonilo se coordinan al átomo de hierro.

Al tratar de llevar a cabo la reacción del compuesto **F** con 2-cloro-4,6-dimetilanilina en diclorometano, encontramos que la insolubilidad del complejo limita seriamente su reactividad, en tanto que el producto **C11** es muy soluble y esto impide su precipitación desde el medio de reacción. Tras ensayar varios disolventes, encontramos que las solubilidades de ambos compuestos se invierten en etanol, en el que **F** es muy soluble, al contrario que **C11**. Cuando se lleva a cabo la reacción en dicho disolvente a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, el producto **C11** precipita directamente del medio de reacción, lo cual facilita considerablemente su separación. El seguimiento de la reacción por RMN no permitió en este caso observar la formación de cantidades detectables del intermedio **G**. Como se muestra en el Esquema 10, el método se puede extender y proporciona un acceso conveniente a varios complejos que contienen ligandos difíciles de preparar, como son los complejos **C10** y **C16**. Además, hemos optimizado los parámetros de la reacción para preparar el complejo **C11** en escala de 90 mmol (unos 50 g) con rendimientos de hasta el 90% . Para lograr estos resultados, es necesario emplear un exceso del 400% de la anilina. Esto no resulta problemático, ya que el reactivo sobrante se recupera con facilidad de la mezcla de reacción.



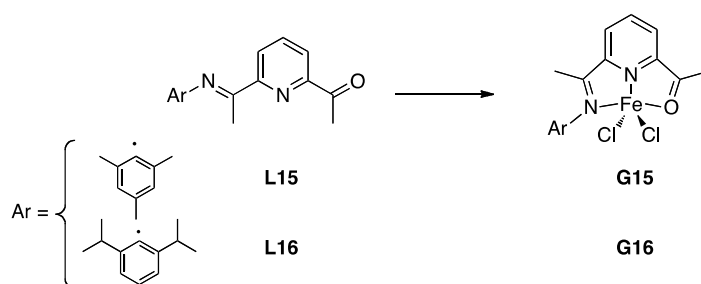
Esquema 10

Los buenos resultados que obtuvimos con esta metodología nos animaron a investigar su aplicación en la síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con sustitución no simétrica, es decir, con sustituyentes arilo diferentes.

La detección del complejo de monoimina **G** en algunas de las reacciones descritas con anterioridad, nos sugirió que sería posible encontrar unas condiciones que permitieran optimizar la formación de este tipo de productos partiendo del precursor **F**. Sin embargo, los ensayos que realizamos no permitieron encontrar las condiciones apropiadas para alcanzar este objetivo, y en el mejor de los casos se obtuvieron mezclas de los complejos **G** y **C11**. Por esta razón, decidimos preparar el complejo **G15**, similar a **G**, partiendo del ligando monoimina **L15**. En el curso de este trabajo, Herrmann ha descrito varios complejos de este tipo, incluyendo el propio **G15**.¹⁹

Las propiedades de **G15** son muy similares a las de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$, por lo que su preparación se puede llevar a cabo de forma parecida, haciendo reaccionar la monoimina **L15** con $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ en THF, del que precipita con rendimiento prácticamente cuantitativo. Como los $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$, **G15** es un sólido paramagnético de color azul. Su espectro visible presenta un máximo de absorción a 707 nm, prácticamente en la misma posición que el de los complejos de bisiminopiridina, aunque su extinción es apreciablemente menor. En su espectro IR se observan bandas a 1589, 1618 ($\nu(\text{C}=\text{N})$) y 1671 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), esta última muy intensa. El desplazamiento característico de estas bandas hacia baja frecuencia en comparación con las correspondientes al ligando libre está de acuerdo con el modo de coordinación tridentado

que se muestra en el Esquema 11. El espectro de RMN de **G15** (que no ha sido descrito en el trabajo de Herrmann) se muestra en la Figura 10. En líneas generales, se asemeja mucho a los de los complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$. La posición y la anchura de la mayor parte de las señales cae dentro de los intervalos típicos que se muestran en el gráfico de la Figura 6, Sin embargo, presenta algunas características dignas de mención. Uno de los más destacables es la posición de la señal H4 del anillo de piridina. Como se ha mencionado con anterioridad, en los espectros de los complejos de diimina aparece en una amplia región que abarca desde +80 a +20 ppm. La de **G15** se encuentra a -3.4 ppm, lo cual confirma la gran variabilidad de esta señal y su sensibilidad extrema a los efectos electrónicos en el ligando orgánico. Asimismo, es interesante el comportamiento de la señal α -metilo del grupo acetilo ($\text{CH}_3\text{-C=O}$), que da origen a una resonancia a +40.6 ppm, muy lejos de la región en la que aparece el α -metilo de la imina (-17.9 ppm), que es normal en comparación con los complejos de las diiminas. El espectro de RMN complejo **G16**, que se prepara de manera análoga desde el ligando **L16**, presenta características muy similares.



Esquema 11

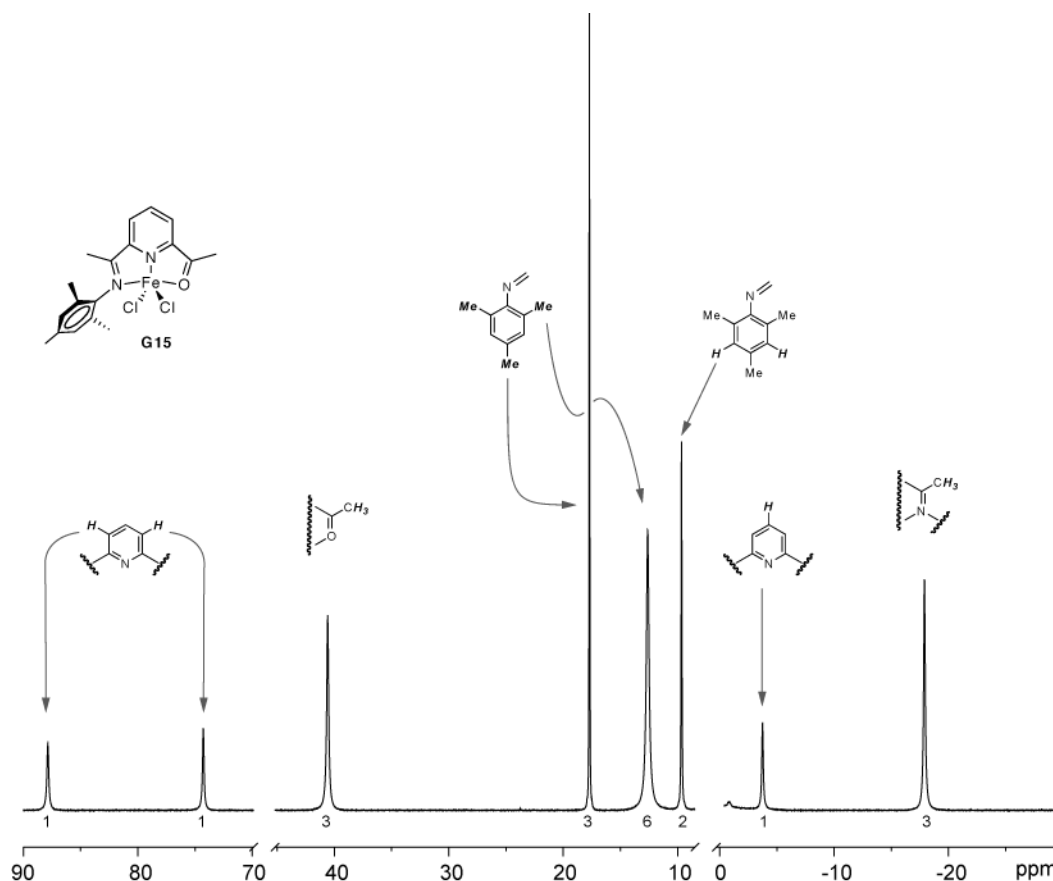
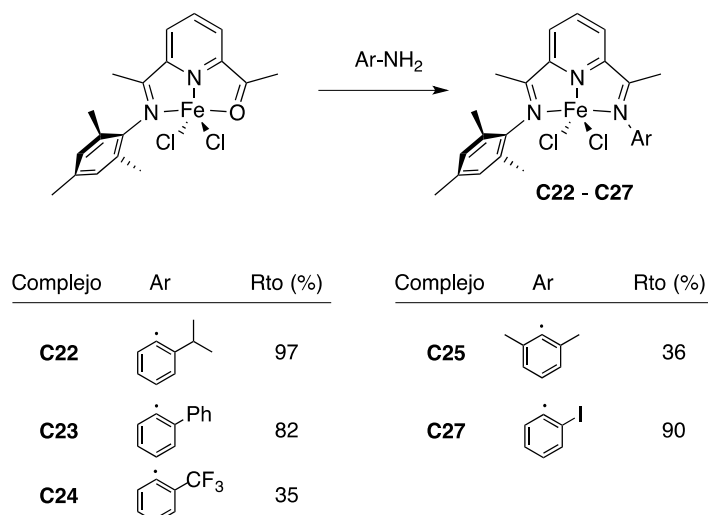


Figura 10. Espectro de RMN del compuesto **G15**. Debajo de cada señal se indica su intensidad relativa aproximada.

Una vez aislado y caracterizado el complejo **G15**, procedimos al estudio de su condensación con diferentes anilinas. Si bien este complejo ha sido descrito de manera independiente en la bibliografía, estas reacciones no han sido investigadas por otros autores. Los resultados de esta investigación se resumen en el Esquema 12. Los estudios preliminares indicaron que la reacción tiene lugar en diclorometano o dicloroetano, en los cuales **G15** se disuelve por completo. La homogeneidad de la mezcla parece ser una condición importante para que la reacción transcurra de manera satisfactoria. Se trata de una reacción sumamente selectiva, que permite obtener los correspondientes complejos mixtos sin formación de cantidades detectables de los derivados simétricos, aunque se emplee un gran exceso de la anilina. Esta característica permite acelerar la reacción sin recurrir a temperaturas muy elevadas. La optimización

de las proporciones de reactivos, temperatura y tiempo de reacción permitió incrementar de manera notable los rendimientos obtenidos en los primeros ensayos, alcanzándose resultados muy satisfactorios en la preparación de **C22**, **C23** y **C41**. Es muy probable que los rendimientos se puedan incrementar de manera semejante en el caso de los complejos **C24** y **C25**, mediante el uso de las condiciones adecuadas. En el caso del complejo **C22**, hemos aumentado la escala de la preparación hasta 51 mmol (unos 20 gramos) con un rendimiento del 97 %, empleando en este caso clorobenceno para mejorar la solubilidad del precursor **G15**.



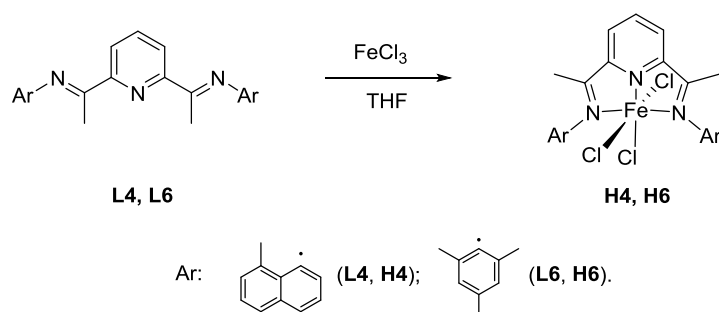
Esquema 12

En comparación con el método de síntesis convencional, el método plantilla que hemos desarrollado presenta la ventaja de evitar la síntesis previa de los ligandos BIP, y de su superior selectividad, que resulta especialmente importante para la preparación de los complejos no simétricos. Los rendimientos pueden llegar a ser muy elevados cuando se optimizan los parámetros de reacción. El inconveniente principal del método es que suele precisar de tiempos de reacción bastante largos, aunque hay que tener en cuenta que la síntesis de los ligandos BIP también alarga de manera considerable el tiempo total que hay que invertir en la síntesis de los complejos.

[I.1.]2.4. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP.

Aunque la mayor parte de los estudios sobre catalizadores de hierro para la polimerización de olefinas se han centrado en los derivados de Fe(II), Gibson ha descrito también varios complejos de Fe(III), los cuales presentan una actividad catalítica similar a los de Fe(II).⁷ En el contexto del presente trabajo, resulta interesante establecer si se dan diferencias entre los dos tipos de catalizadores, aunque estas sean pequeñas, ya que ello permitiría añadir un control adicional sobre el proceso de polimerización, el nivel de actividad catalítica, y/o las características del polímero producido.

Los complejos halogenados de Fe(III), **H**, se preparan sin dificultad haciendo reaccionar los correspondientes ligandos BIP con FeCl₃ anhidro en THF, del que precipitan como sólidos de color marrón anaranjado (Esquema 13). No es conveniente permitir que el tiempo de reacción se prolongue más allá de unas horas, ya que en este disolvente los complejos FeCl₃(BIP) tienden a reducirse al correspondiente derivado de Fe(II). Por ejemplo, cuando se agita la suspensión del derivado **H6** en THF a la temperatura ambiente durante 16 h, se observa que el color de la mezcla cambia de manera gradual hacia el azul, obteniéndose finalmente un sólido de este color cuyos espectros de RMN e IR son indistinguibles de los de **C6**. La reducción de los complejos FeCl₃(BIP) por el THF ha sido observada también por Ionkin, quien la atribuye a la capacidad de este disolvente para transferir átomos de hidrógeno.³⁹

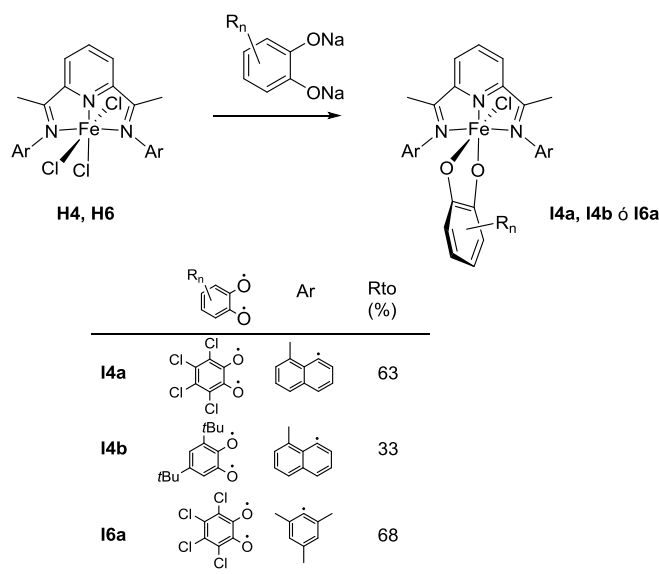


Esquema 13

El momento magnético de estos complejos (5.8 m. B.) está de acuerdo con una configuración d^5 de alto espín. Sus espectros de RMN presentan algunas señales muy anchas que son difíciles de asignar, y no resultan informativos. La formulación propuesta

se apoya en los datos analíticos, y en sus espectros IR, los cuales presentan bandas características del ligando BIP a 1615 y 1580 cm^{-1} .

En nuestro grupo de investigación, hemos investigado el uso de complejos de níquel y paladio con ligandos catecolato como precursores catalíticos para la polimerización del etileno.⁴⁰ A semejanza de los haluros, el dianión catecolato ha demostrado ser transferible. Los co-catalizadores organoaluminínicos reaccionan con facilidad con los precursores que contienen ligandos catecolato, ya que la afinidad del aluminio por este tipo de ligandos es muy elevada. Por esta razón, decidimos preparar algunos derivados de hierro con ligandos BIP y catecolato. Los intentos de preparar complejos de Fe(II) de tipo Fe(catecolato)(BIP) haciendo reaccionar los haluros $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con las sales alcalinas del 2,3,4,5-tetraclorocatecol o del 2,4-di-*t*-butilcatecol no permitieron aislar productos puros y bien definidos. Sin embargo, la reacción de los complejos de Fe(III) **H4** y **H6** con las sales sódicas de los catecoles anteriormente mencionados condujeron a la formación de los complejos de catecolato **I4a**, **I4b** e **I6a** (Esquema 14). Se trata de complejos de color muy oscuro, casi negro, con momentos magnéticos de 5.8 – 5.9 m. B., que indica que se trata de complejos de Fe(III) de alto espín. Como ocurre con sus precursores halogenados, los espectros de RMN de los derivados de catecolato presentan algunas señales muy anchas y difícilmente asignables.



Esquema 14

En sus espectros IR se aprecian, además de las absorciones características del ligando BIP, dos o más bandas de intensidad media-fuerte en la región $1300 - 960\text{ cm}^{-1}$ que cabe asignar a las vibraciones de los enlaces C-O de los ligandos catecolato. La estructura del complejo **I6a** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal, y se muestra en la Figura 11.

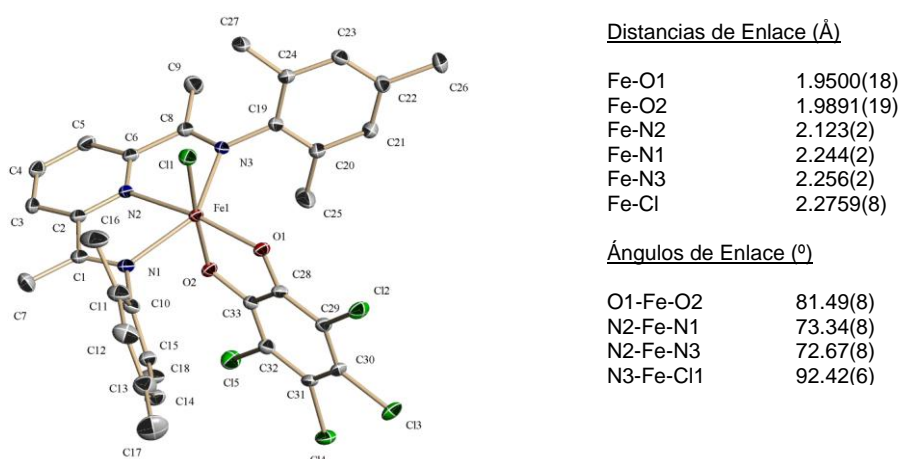


Figura 11. Representación ORTEP de la estructura del complejo **I6a**.

Como se puede observar, el átomo de hierro presenta una geometría octaédrica distorsionada. Las distancias Fe-N y Fe-O se pueden considerar típicas para un centro de Fe(III) de alto espín. Los complejos de hierro con ligandos catecolato han sido objeto de gran interés en Química Bioinorgánica por su relación con el centro activo de los enzimas de tipo dioxigenasa,⁴¹ y se han descrito las estructuras de un buen número de ellos. Muchos de estos complejos presentan ligandos secundarios tetradentados, y los que contienen ligandos tridentados meridionales como BIP son poco frecuentes. La estructura del complejo **I6a** se asemeja mucho a uno de ellos, el complejo Fe(2,4-di-*t*-butylcatecolato)(Cl)(terpy).⁴² La diferencia más notable entre ambos complejos es la longitud del enlace Fe-Cl, que es inusualmente larga en el segundo y presenta un valor más común en el primero.

Los catecolatos son ligandos de tipo “no inocente” ya que tienen la capacidad de ceder electrones al metal, adoptando la forma de semiquinona (monoanión) o quinona (neutro). El parámetro geométrico Δ ⁴³ ha sido definido en la bibliografía como una

herramienta para determinar el estado electrónico de los catecolatos a través de la comparación estadística distancias de enlace C-O y C-C. Este parámetro toma el valor -2 cuando dichas distancias corresponden a ligando catecolato(-2) y 0 cuando se tiene un ligando donador neutro de tipo quinona, es decir, catecolato(0). En **I6a** $\Delta = 1.8(2)$, similar al que se encuentra en los complejos de Ni y Pd caracterizados en nuestro grupo de investigación, y que sugiere que, caso de existir, la donación electrónica del ligando al metal sería muy pequeña.

Resulta interesante mencionar que la reducción del complejo **I6a** con sodio-naftaleno conduce a la formación de un producto de color violeta cuyos espectros de RMN (figura 12) e IR (figura 13) sugieren podría tratarse del correspondiente complejo de catecolato Fe(tetraclorocatecolato)(BIP). Sin embargo este resultado no pudo ser confirmado por limitaciones de tiempo.

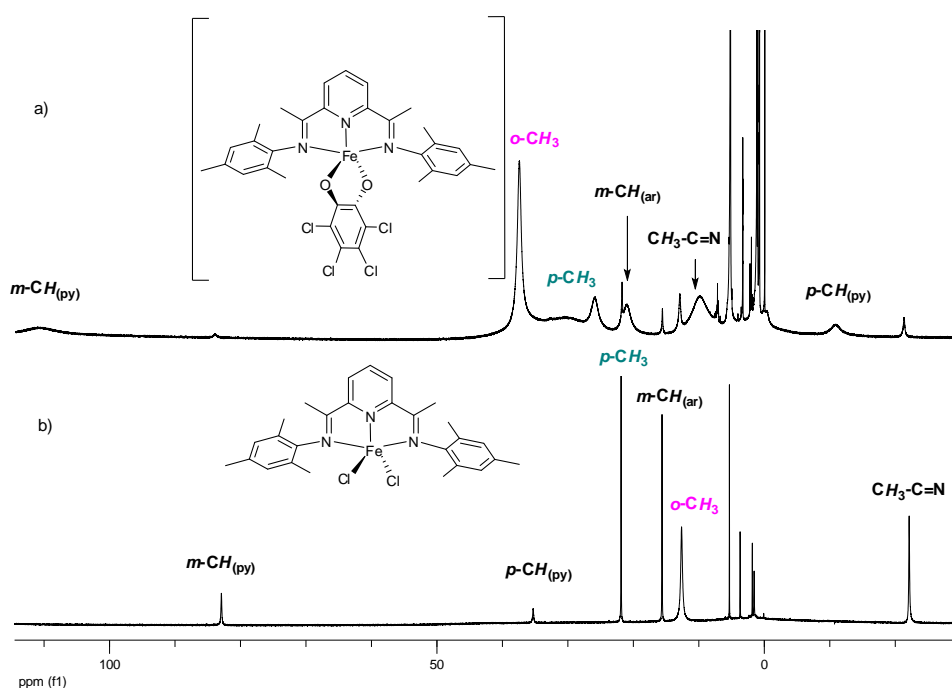
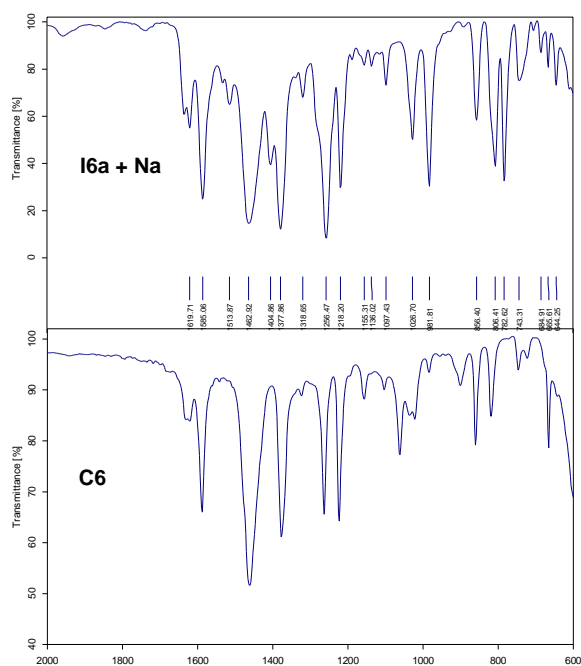


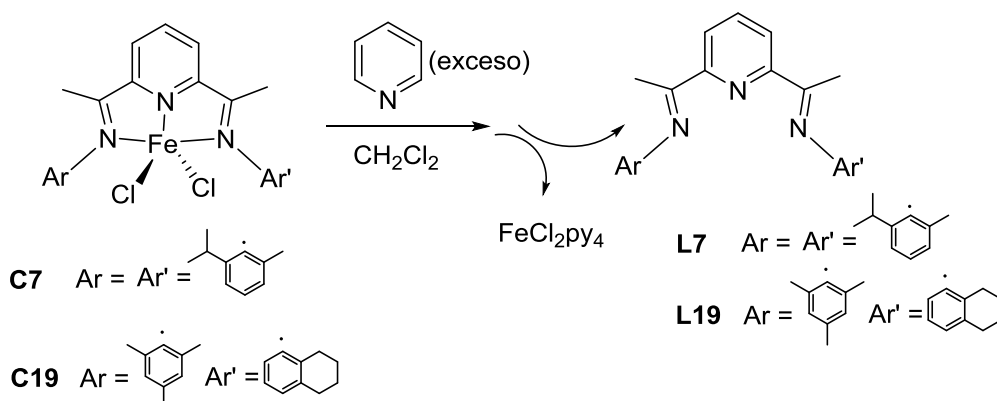
Figura 12: a) Espectro de RMN de ^1H compuesto obtenido de la reducción de **I6a** en CD_2Cl_2 , 400 MHz b) Espectro de RMN de ^1H compuesto **C6** en CD_2Cl_2 en 300 MHz.

Los dos espectros realizados a 296 °K

Figura 13: Comparativa de IR de **C6** y el producto obtenido de reducir **I6a** con Na en nujol

[I.1.]2.5. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$.

El método plantilla nos ha permitido obtener un gran número de complejos con ligandos BIP que presentan estructura simétrica, no asimétrica y modificados en distintas posiciones. Complejos que en algunas ocasiones no pueden ser obtenidos por el método general debido a problemas en la síntesis de los ligandos. Estos ligandos podrían obtenerse a partir de dichos complejos ya sintetizados a través de un método de metátesis con otros ligandos. Nuestro grupo tiene experiencia en la preparación de complejos alquílicos de Ni e Fe por metátesis de ligandos lábiles. Aplicando dicho método en los complejos preparados en este capítulo, los ligandos BIP coordinados al metal han podido ser desplazados mediante el uso de piridina (esquema 15). Este tipo de reacciones permiten obtener ligandos con suficiente pureza analítica y con altos rendimientos, ligandos que en algunas ocasiones no pueden sintetizarse por el método de doble condensación,



Esquema 15

En el caso de **C7**, con una relación estequiométrica 1:40 entre el complejo y la piridina, se llega a obtener el ligando **L7** con un rendimiento del 81 %. Lo interesante de este tipo de reacciones, es que se puede recuperar la piridina utilizada en exceso mediante destilación fraccionada.

[I.2.] ESTUDIOS SOBRE LA POLIMERIZACIÓN DEL ETILENO. DESARROLLO DE UN SISTEMA CATALÍTICO DUAL $\text{FeCl}_2(\text{BIP})/\text{metaloceno}$.

En esta sección describiremos los principales resultados del proyecto en lo que concierne a los estudios sobre la polimerización del etileno. En su mayor parte, salvo donde indiquemos lo contrario, estos estudios fueron realizados en la compañía Repsol, de forma por completo independiente. La exposición de estos resultados es necesariamente parcial, ya que una parte de ellos constituye información reservada. No obstante, consideramos que la presentación de los principales resultados en esta Memoria está justificada, ya que guiaron el desarrollo de la investigación anterior y su comprensión resulta fundamental para completar la visión del proyecto.

El objetivo principal del proyecto es el desarrollo de un sistema catalítico para la producción industrial de un tipo de polietileno adecuado para la fabricación de tubería para la conducción de fluidos o instalaciones eléctricas, conocido en el comercio como PE100.⁴⁴ Este material debe presentar una elevada resistencia al impacto, para que las tuberías no se rompan durante las operaciones de instalación, y al mismo tiempo debe ser duradero bajo los efectos de la presión del gas o del agua, lo que implica una gran tenacidad y resistencia a la propagación de grietas. En lo que respecta a esta última condición, es importante destacar que existen dos tipos de propagación de grietas, la propagación rápida (RCP, *rapid crack propagation*) y lenta (SCP, *slow crack propagation*). Que el polietileno posea una buena resistencia tanto a RCP como SCP no es fácil de conseguir, ya que ambos modos de propagación presentan dependencias opuestas de parámetros del polímero tales como el número de ramas cortas en sus moléculas, la densidad, la cristalinidad o la distribución de pesos moleculares. Por ejemplo, mientras la SCG aumenta con el contenido de ramas cortas, la RCG disminuye. Una estrategia para lograr que el polietileno resista a ambos modos de agrietamiento consiste en dotarlo de una estructura compuesta, una mezcla íntima en la que existe una fracción de polietileno más plástico y fluido, formado por cadenas lineales cortas, la cual aporta resistencia a la SCG, y fibras largas con algunas ramificaciones cortas, más rígidas, que soportan mejor la RCG, tal como se muestra en la Figura 14. Existen varias maneras de lograr esta composición bimodal del polietileno: la mezcla mecánica de

polietilenos de diferentes tipos (esto se puede lograr por extrusión conjunta de los componentes, o por fusión, *melt blending*), mediante el uso de dos o más reactores en serie, o bien la producción directa del material compuesto por medio de una combinación de dos catalizadores de diferente naturaleza en un solo reactor. Aunque técnicamente más compleja, la tercera opción presenta la ventaja de producir una mezcla íntima y homogénea en una sola operación. La homogeneidad del producto es muy importante ya que la resistencia del material depende también de las características físicas de la mezcla, y decrece rápidamente si la distribución de las moléculas no es uniforme.

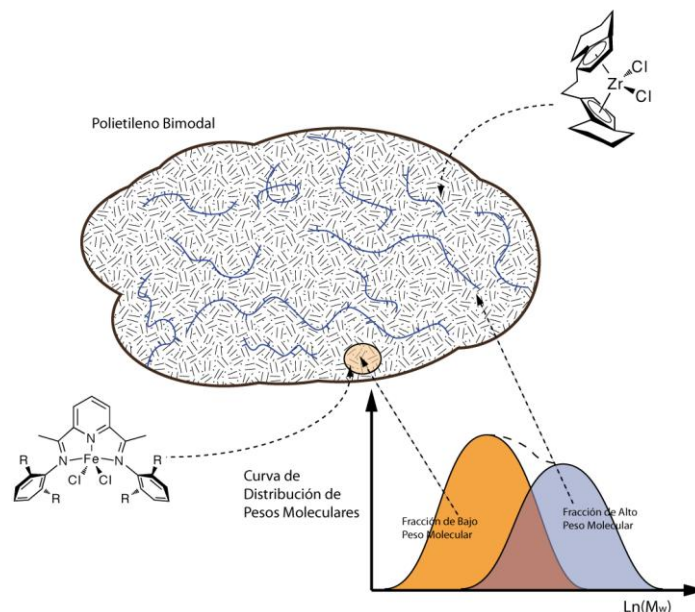


Figura 14. Generación de un de un polietileno bimodal por medio de un sistema catalítico dual circonoceno/Fe(BIP).

La tecnología desarrollada en este proyecto consiste en la elaboración de un catalizador dual con dos componentes, uno de tipo metalocénico, que contribuye con las fibras de peso molecular más alto, a las cuales se añade el grado deseado de ramificación introduciendo un comonomero, el 1-hexeno, y otro de Fe(BIP), que producirá la fracción de polietileno más ligero y plástico, carente de ramificaciones (Figura 14).

En lo que respecta al componente metalocénico del catalizador, se conocen muchos compuestos que responden a las necesidades previstas. En concreto, resultan muy indicados los metalocenos de tipo *ansa*, los cuales presentan capacidad de

incorporar el comonómero (1-hexeno), produciendo fibras ramificadas cuyo peso molecular se regula mediante la introducción de una cierta cantidad de hidrógeno, que actúa como agente de transferencia de cadena. Así pues, el éxito del proyecto depende en alto grado de que el componente Fe(BIP) se ajuste a las especificaciones previstas bajo las condiciones de la catálisis. Estos catalizadores presentan escasa capacidad para copolimerizar el etileno con α -olefinas y una relativa insensibilidad al hidrógeno, lo que permite anticipar que, en efecto, ambos catalizadores podrían actuar de manera relativamente independiente bajo las condiciones de la reacción catalítica. Para que el polímero producido por el catalizador de hierro presente la plasticidad necesaria, es necesario que posea un peso molecular relativamente bajo. La amplitud de la dispersión de pesos moleculares que caracteriza a los polietilenos producidos con complejos de Fe favorece también este propósito, pero es importante evitar la producción de productos de bajo peso molecular (oligómeros o ceras), los cuales constituyen un serio problema técnico, ya que deterioran las propiedades mecánicas del material, favorecen la formación de depósitos adheridos a las paredes del reactor, y producen humos en las etapas de secado. Estos requerimientos definen las características que debe cumplir la fracción de bajo peso molecular, las cuales constituyen importantes criterios de selección para los catalizadores Fe(BIP). Con carácter general, asumimos que el promedio másico del peso molecular, M_w , no debe exceder 170.000 unidades de masa, y que el límite inferior para el promedio molar, M_n , se encuentra en torno a 10.000. Por otro lado, es necesario que el catalizador alcance una productividad comparable a la del componente metalocénico bajo las condiciones de trabajo que se dan en el reactor industrial.

Otra de las condición importante que se ha de cumplir para el empleo industrial de los catalizadores de hierro es que éstos puedan ser inmovilizados sobre un soporte inerte, y mantenga total o parcialmente su actividad bajo estas condiciones, ya que los reactores empleados en la industria trabajan en condiciones heterogéneas (polimerización fase gas o en fase líquida fluida, *slurry*) y no están diseñados para trabajar con catalizadores homogéneos. En el presente trabajo, los catalizadores se inmovilizan sobre sílice tratada con metilalumoxano (MAO) con un contenido del 15 % en peso de Al, suministrada en el comercio por la empresa Abermarle. Esta sílice tratada actúa también como agente activante, por lo que sólo se necesita añadir un agente organoalumínico que actúe como agente purificador (o “*scavenger*”) del suministro de etileno, como el tris(*i*-butil)aluminio (TIBA).

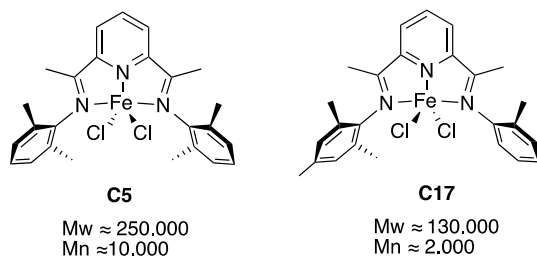
[I.2.]1 Selección de los catalizadores de hierro. Efectos de la estructura del catalizador sobre el peso molecular del polímero y la actividad catalítica.

La estructura del ligando BIP, sus características electrónicas y estéricas, ejercen una influencia determinante sobre la actividad catalítica de los derivados de hierro. Como se describe en la introducción de este capítulo, dichos efectos han sido objeto de numerosos estudios, y en la actualidad existe un buen conocimiento de los mismos en términos generales. Sin embargo, el comportamiento de los catalizadores de polimerización, y muy en especial los Fe(BIP) es muy complejo y muy sensible a las condiciones experimentales. Por ello resulta prácticamente imposible predecir con precisión cual será la productividad de un catalizador de estructura dada, o las características del polímero que este produzca bajo unas condiciones experimentales concretas. Para dar con una descripción adecuada del comportamiento de esta familia de catalizadores bajo las condiciones que interesan a nuestro proyecto, es necesario contar con un marco de referencia que incluya el comportamiento de numerosos ejemplos en esas condiciones, incluyendo muchos ya descritos en la bibliografía. Las primeras fases de este trabajo consistieron precisamente en una labor prospectiva, la cual no describiremos aquí. Una de las conclusiones principales de esta labor es que, en general, los complejos de hierro soportados sobre sílice de la manera mencionada con anterioridad mantienen actividades catalíticas significativas, y que los factores principales la influencia de los ligandos BIP sobre la actividad catalítica el peso molecular de los productos que se describen en la bibliografía se mantienen en sus líneas generales bajo estas condiciones. Estos factores se analizan a continuación.

Influencia de los grupos arilo del ligando BIP: Uno de los factores principales en el control de las propiedades de los catalizadores Fe(BIP) es el tamaño y las propiedades electrónicas de los sustituyentes arílicos de la función imina. En este trabajo, se prestó una atención especial a los catalizadores en los que los sustituyentes arilo son distintos, ya que estos complejos son menos comunes o previamente desconocidos, lo cual representa una ventaja desde el punto de vista de la propiedad intelectual.

Los estudios preliminares a los que nos referimos con anterioridad permitieron elegir dos catalizadores como referentes o *benchmark*, los compuestos **C5** y **C17**. El primero, con mayor impedimento estérico, produce polímeros cuyo M_w excede con mucho la marca 170.000, en tanto que el segundo produce productos demasiado ligeros

cuyo M_n es claramente inferior a 10.000. En principio, los catalizadores idóneos para la aplicación deberían presentar unas características estéricas intermedias entre las de estos dos compuestos.



Los complejos no simétricos que se han preparado en el presente trabajo conforman una familia que se caracteriza por la presencia de grupo arilo común, el mesitilo, de la cual forma parte el derivado simétrico **C6**. Estos compuestos pueden ser clasificados según el grado de impedimento que presenta el grupo arilo variable, como se muestra en la Figura 15. A efectos prácticos, el impedimento del complejo de referencia **C6** se puede considerar idéntico al del complejo de referencia **C5**. Esta clasificación se basa en una estimación del tamaño de los sustituyentes *orto* mediante el método computacional semiempírico AM1.

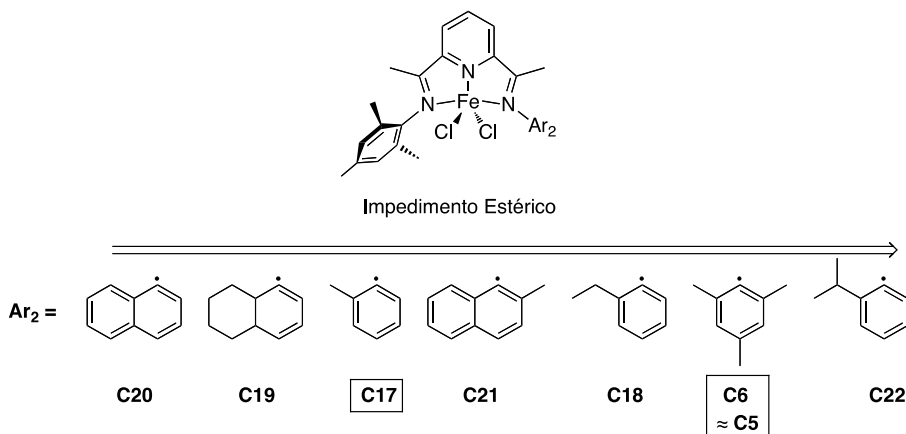


Figura 15

La actividad catalítica de estos catalizadores ha sido investigada en experimentos realizados a baja presión (4 bar) a dos temperaturas diferentes, 70 °C y 90 °C. Asimismo se ha investigado el efecto de la presencia de comonomero (1-hexeno). Los principales resultados de este estudio se muestran en la Figura 13 (izquierda). Aunque no se ha observado la incorporación del comonomero en el producto final, parece que su presencia ejerce un cierto efecto sobre la actividad del catalizador, que merece ser tomada en cuenta. Así, observamos que las mejores actividades se obtienen, en casi todos los casos, a 70 °C y en presencia del comonomero. Este resultado es notable ya que en reacciones de polimerización de olefinas catalizadas en fase homogénea se suele observar que la actividad descende a temperaturas elevadas debido al aumento de la tasa de desactivación del catalizador, o a la menor solubilidad del monómero a temperaturas elevadas. Sin embargo, no se observa una influencia bien definida del tamaño de los grupos arilo sobre la actividad catalítica, y el efecto del comonomero es difícil de interpretar. En este trabajo, se ha estimado que la productividad mínima deseable para la aplicación práctica se sitúa, en estas condiciones experimentales, en torno a 100 g PE / g catal-h. Cuatro de los cinco catalizadores (**C20**, **C19**, **C17** y **C18**) presentan productividades por encima de esta tasa, y sólo el derivado de 2-metilnaftilamina (**C21**) queda por debajo.

En la parte izquierda de la Figura 16 se representan los pesos moleculares (M_n y M_w), y se comparan sus tendencias con el volumen estérico calculado para los sustituyentes laterales del grupo Ar_2 , estimados por medio del método semiempírico AM1. Tal como cabe esperar, se observa que el peso molecular (en especial M_w) presenta una clara tendencia a aumentar con el tamaño de los sustituyentes. La discordancia en la tendencia de M_n para el catalizador **C18**, es probablemente debida a la considerable amplitud de la distribución de pesos moleculares que se observa en este caso. Una de las principales conclusiones que cabe extraer de este gráfico es que los catalizadores que presentan un menor volumen estérico (**C20**, **C19**, y **C17**) producen polímeros excesivamente ligeros cuyo M_n cae claramente por debajo de 10.000. Estos polímeros contienen cantidades elevadas de oligómeros y ceras que los hacen incompatibles con la aplicación práctica. El complejo **C21** produce un polímero cuyas propiedades se acercan mucho a las especificaciones propuestas, ya que M_w es sólo ligeramente superior al límite establecido de 170.000. Desafortunadamente, este catalizador presenta el inconveniente de ser uno de los menos activos, por lo que

ninguno de los catalizadores asimétricos mencionados llega a cumplir todos los requisitos exigidos para la aplicación práctica.

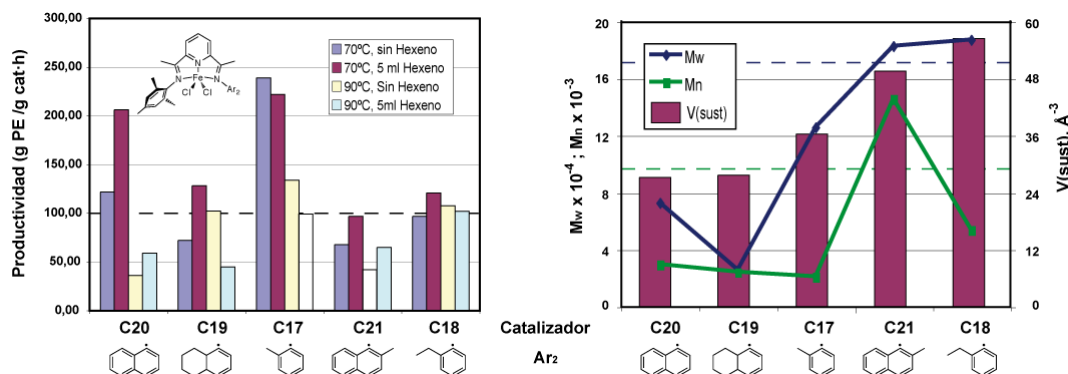


Figura 16. Izquierda: Representación gráfica de la productividad de algunos catalizadores no simétricos a 70 y 90 °C, y en presencia o ausencia de comonómero. Derecha: peso molecular de los polímeros generados a 70 °C, sin comonómero. En este último gráfico, las barras representan el volumen del sustituyente Ar₂ calculado el método semiempírico AM1 ($V_{(sust)}$). En ambos gráficos, las líneas punteadas indican los límites fijados para la productividad (> 100 g/g·h, izquierda), M_n (>10.000, derecha, verde) y M_w (<170.000, derecha, azul).

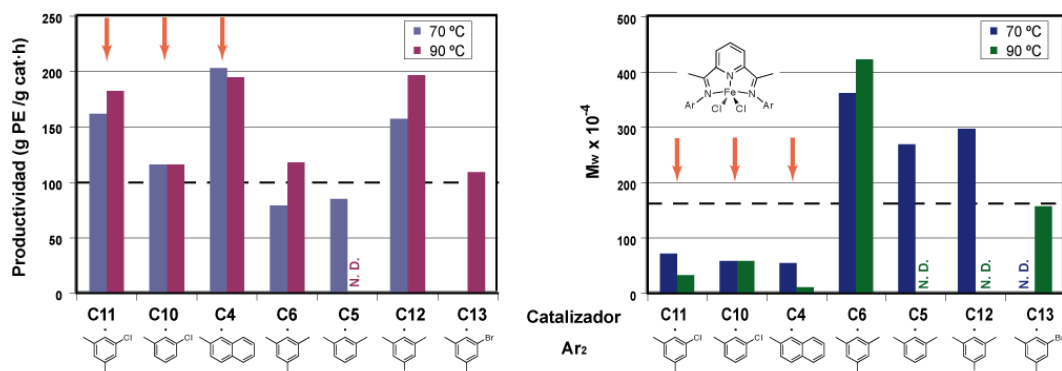


Figura 17. Izquierda: Representación gráfica de la productividad de algunos catalizadores simétricos a 70 y 90 °C (sin comonómero). Derecha: Pesos moleculares (M_w) de los polímeros. Las líneas punteadas representan los límites fijados a la productividad (> 100 g/g·h, izquierda) y M_w (<170.000, derecha). Las flechas señalan los catalizadores más adecuados para la aplicación. "N.D." indica que el dato no se ha determinado.

Los resultados obtenidos con los complejos de tipo no simétrico sugieren que su actividad catalítica no se ajusta a los parámetros fijados para la aplicación técnica, por lo cual se llevó a cabo un estudio detallado de los complejos de estructura simétrica que presentan un grado de impedimento estérico intermedio entre **C5** y **C17**. Los resultados principales de este estudio se presentan en la Figura 17, la cual se refiere sólo a experimentos llevados a cabo en ausencia de comonómero.

En relación al volumen estérico de los sustituyentes aromáticos, se puede decir que los complejos **C11** y **C10** son equivalentes, y lo mismo ocurre con los derivados **C6**, **C5** y **C12**, los cuales se diferencian sólo en el sustituyente emplazado en *para*, que sólo puede ejercer efectos de tipo electrónico. Aparte de esto, los complejos se han dispuesto en orden de menor a mayor impedimento estérico. De esta manera, se resalta con claridad que las tendencias tanto en productividad como en peso molecular se ven dominadas por el tamaño de los sustituyentes. Así, podemos ver que los polímeros que producen los tres complejos con menor impedimento estereo (**C11**, **C10** y **C4**) presentan valores de M_w que se encuentran bien por debajo de la cota superior de 170.000, en tanto que **C6**, **C5** y **C12**, que contienen sendos grupos metilo en las posiciones *orto* la exceden ampliamente. En general, el valor de M_n de todos los polímeros oscila entre 8.000 y 20.000, y su contenido de ceras y oligómeros se mantiene suficientemente bajo. En lo que respecta a la actividad catalítica, se dan valores suficientemente elevados en la mayor parte de los catalizadores, y sólo los complejos **C6** y **C5** caen por debajo del umbral de 100 g/g catal ·h. Teniendo en cuenta todos estos factores, se puede concluir que los catalizadores **C11**, **C10** y **C4** son los que mejor se adaptan a la aplicación en esta serie.

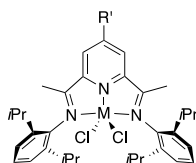
Además de los factores de origen estérico, resulta asimismo de interés indagar si la actividad de los complejos se ve modulada por efectos electrónicos. Estos últimos han recibido mucha menos atención en la bibliografía, ya que sólo es posible obtener conclusiones válidas cuando los grupos sustituyentes en posiciones *para* y *meta* de los anillos aromáticos, debido a que los efectos que producen los sustituyentes en *orto* se mezclan los efectos electrónicos y estéricos. Como los efectos de los sustituyentes situados en posiciones alejadas del centro metálico suelen ser menores en comparación con los que se observan cuando estos se encuentran en las proximidades del centro activo, son escasos los artículos en los que se analiza el efecto de los grupos situados en *meta* o *para* de manera más o menos sistemática. Los escasos datos disponibles sugieren que los efectos puramente electrónicos de los sustituyentes situados en *meta* o *para* son pequeños y no se encuentran bien definidos. Por ejemplo, Gibson y Tellmann apenas encuentran cambios en la actividad o el peso molecular cuando se introduce un átomo de flúor en la posición *para* del anillo aromático.⁴⁵ Sin embargo, Hu ha observado en otra serie de catalizadores que la electronegatividad del sustituyente *para* se correlaciona con el peso molecular del producto, que aumenta en el orden $Me < H < F$, en tanto que la actividad catalítica sigue la tendencia opuesta.⁴⁶ Aunque los

catalizadores **C6**, **C5** y **C12** proporcionan una situación igualmente apropiada para comparar los efectos electrónicos, nuestros resultados no muestran tendencias claras, ya que estos tres catalizadores producen productos de parecido M_w . La actividad del **C12**, que presenta un sustituyente atractor de electrones (*p*-Br), supera de manera significativa la de **C6** y **C5** (*p*-Me y *p*-H). Sin embargo, en los complejos **C11** y **C10**, se da una tendencia opuesta ya que el primero, que contiene el grupo dador *p*-Me, es más activo que el segundo, que no presenta sustituyente en *para* (*p*-H).

Efectos de la modificación del anillo de piridina y de las cadenas α -imina. Cabe esperar que la modificación de la molécula del catalizador en sus puntos más alejados del centro activo, como son las cadenas α -imina y el anillo heterocíclico central, tenga un efecto relativamente pequeño sobre la actividad del catalizador. Sin embargo, este tipo de modificación presenta gran interés en relación con las técnicas para la inmovilización del catalizador sobre soportes inertes, que como hemos visto, tiene gran importancia con vistas a la aplicación práctica.

Tanto la síntesis y como el estudio de los catalizadores que presentan sustituyentes alquílicos en el anillo aromático forma parte de un trabajo de colaboración de nuestro grupo de investigación con el de la Prof. Incoronata Tritto, del ISMAC (*Istituto per lo Studio delle Macromolecule*, CNR), de Milán (Italia). Este estudio abarcó tanto catalizadores de hierro como los de cobalto, que incluimos también aquí. Aunque este trabajo se ha llevado a cabo con independencia de la compañía Repsol consideramos que estos estudios se enmarcan bien en el conjunto del trabajo que desarrollamos con esta empresa, por lo que resulta apropiado describirlos en este punto.

La actividad de los catalizadores se estudió en condiciones homogéneas, usando tolueno como disolvente, y MAO como agente activador, con una relación M/Al fija de 1:500. Los experimentos se llevaron a cabo a la presión atmosférica usando una línea de vacío con agitación magnética, y la temperatura de trabajo se fijó a 30 °C con un baño termostatzado externo. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Actividades de los catalizadores sustituidos en el anillo de piridina en fase homogénea.^a

Expo.	Catal.	M	R	Rto ^b	Activ ^c	$M_n^{d,e}$	$M_w^{d,e}$	M_w/M_n^d	M_v^e
1	C8	Fe	H	1.0	1.4	9.2	62.6	6.8	63.0 ^d
2	C8	Fe	H	1.1	1.5				46.1 ^f
3	C8	Fe	H	1.3	1.8				
4	C8	Fe	H	1.2	1.6				
5	C38	Fe	CH ₂ CMe ₂ Ph	1.1	1.5	10.6	83.7	7.9	84.1 ^d
6	C38	Fe	CH ₂ CMe ₂ Ph	1.4	1.9	7.3	37.2	5.1	37.1 ^d
7	C39	Fe	CH ₂ Ph	0.8	1.1	13.4	56.1	4.2	56.0 ^d
8	C39	Fe	CH ₂ Ph	1.1	1.5				34.6 ^f
9	C40	Fe	CH ₂ CH=CH ₂	1.4	1.9	7.1	176.1	24.8	175.3 ^d
10	C40	Fe	CH ₂ CH=CH ₂	1.2	1.6	8.4	179.7	21.4	180.0 ^d
11	C40	Fe	CH ₂ CH=CH ₂	1.1	1.5				182.0 ^f
12	D8	Co	H	0.9	1.2	10.9	29.4	2.7	29.5 ^d
13	D8	Co	H	0.8	1.1	11.9	33.3	2.8	28.4 ^d
14	D38	Co	CH ₂ CMe ₂ Ph	0.7	1.0				
15	D38	Co	CH ₂ CMe ₂ Ph	0.6	0.8				
16	D39	Co	CH ₂ Ph	0.7	1.0				20.7 ^f
17	D39	Co	CH ₂ Ph	0.6	0.8	10.4	25.7	2.7	28.1 ^d
18 ^g	D40	Co	CH ₂ CH=CH ₂	0.7	1.0				
19 ^g	D40	Co	CH ₂ CH=CH ₂	0.5	0.7				
20 ^g	D40	Co	CH ₂ CH=CH ₂	0.8	1.1				

(a) Condiciones de polimerización: 4 μ mol; Disolvente, tolueno (100 ml); temperatura del baño exterior, 30^o C; Presión de etileno, 1.1 bar; Cocatalizador, MAO (M:Al, 1:500); tiempo de reacción, 10 min. (b) Polietileno producido, g. (c) Actividad en Kg PE /mol M \cdot bar \cdot h ($\times 10^{-3}$). (d) Determinado por GPC. (e) Valores $\times 10^{-3}$. (f) Determinado por viscosimetría. (g) Polímero insoluble.

En la serie se incluyeron también experimentos realizados con los correspondientes complejos no sustituidos **C8** y **D8**, los cuales sirven como referentes. De acuerdo con los resultados que se recogen en la bibliografía, los complejos de Co son, en general, menos activos que los de Fe, que además producen polímeros de mayor peso molecular. La presencia del sustituyente alquílico en el anillo apenas tiene efecto sobre las actividades catalíticas, ni en los catalizadores de Fe ni en los de Co. En este aspecto, estos catalizadores se diferencian con claridad de otros que se describen en la bibliografía, en los que la funcionalización del anillo implica grupos sustituyentes más electronegativos (halógeno,³¹ OR³²), cuya actividad es significativamente menor. Asimismo, las características de los polímeros producidos por los catalizadores que presentan sustituyentes neofilo (CH₂CMe₂Ph) o bencilo son prácticamente iguales a los

que generan los complejos de referencia. Las diferencias observadas en términos de M_n y M_w son insignificantes y se pueden atribuir a pequeñas variaciones de la temperatura interna de los reactores en el curso de los experimentos. Sin embargo, los derivados alílicos **C40** y **D40** producen polímeros que son apreciablemente menos solubles, lo cual sugiere que presentan mayor peso molecular. Aunque la insolubilidad del producto obtenido con el catalizador de Co impidió su caracterización, los datos de GPC y viscosimetría para el polímero generado por el derivado de Fe (experimentos 9 y 10) muestran que M_w y M_v son 3 – 4 veces superiores a los que se obtienen con el resto de los catalizadores. Los GPC muestran distribuciones de pesos moleculares anchas y bimodales, con máximos a 68000 (mayoritario) y 890 g/mol. Aunque con los datos disponibles resulta difícil proponer una explicación para el incremento del peso molecular de los polímeros generados por estos catalizadores, es interesante destacar que la presencia de un grupo vinilo polimerizable podría tener como resultado el que la propia molécula de catalizador sea incorporada en el polímero. Este fenómeno, conocido como “auto-inmovilización” está bien establecido en sistemas catalíticos de tipo metalocénico, en los que da origen a importantes alteraciones tanto de la actividad catalítica como de las características del polímero.⁴⁷ El concepto se ha extendido también a catalizadores basados en los elementos de la segunda mitad de las series de transición,⁴⁸ A pesar de que la capacidad de los catalizadores Fe(BIP) para incorporar co-monómeros es baja, se han preparado complejos de esta clase que contienen grupos alquenilo polimerizables conectados a distintos puntos de la molécula, con el fin de estudiar su posible auto-inmovilización. Los resultados de estos trabajos son un tanto contradictorios y presentan un caso abierto a la polémica. Así, Herrmann⁴⁹ y Jin⁵⁰ funcionalizaron las las posiciones α -imina, o los sustituyentes *N*-arilo, respectivamente, con cadenas polimetilénicas insaturadas en sus extremos y han encontrado algunos indicios que sugieren que el fenómeno de auto-soportación podría tener lugar. Por ejemplo, Jin menciona un aumento significativo en la dispersión de pesos moleculares, en relación con los catalizadores de referencia no funcionalizados. Asimismo, se ha tratado de añadir grupos O-alquenilo al anillo de piridina, pero como se ha mencionado ya, estos tienen como efecto disminuir la actividad del catalizador.³³ Sin embargo, en otro estudio realizado por Alt en el que se emplearon diversos catalizadores Fe(BIP) funcionalizados con grupos alquenilo, no se hallaron pruebas a favor de que los catalizadores puedan quedar auto-inmovilizados.⁵¹

Uno de los fenómenos característicos a los que puede dar lugar el fenómeno de la auto-inmovilización es que el precipitado de polímero sólido que se obtiene directamente de la reacción presente una morfología especial, ya que el catalizador resulta incorporado en micropartículas sólidas, las cuales crecen copiando su forma en una escala mayor. Con el fin de verificar si los polímeros producidos por los catalizadores **C40** y **D40** presentan algún rasgo morfológico distintivo, estudiamos sendas muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 18 se presentan micrografías de los polímeros obtenidos con estos catalizadores (A y B, respectivamente) y también con los catalizadores de referencia **C8** (C) y **D8** (D). Como se puede ver, ambos catalizadores de referencia dan lugar a muestras bastante estructuradas que reflejan su carácter microcristalino. El catalizador de cobalto **D8** da lugar a agregados aciculares, y el de hierro **C8** produce estructuras en forma de conchas vacías parcialmente esféricas. Sin embargo, las muestras procedentes de **C40** y **D40** presentan un aspecto más homogéneo y carente de detalles, posiblemente porque las moléculas de polietileno que producen ambos complejos, más grandes y también de tamaños más dispares, cristalizan con más dificultad. Sin embargo, estas diferencias no suponen prueba alguna de que haya tenido lugar un fenómeno de auto-inmovilización, ya que no se detecta la formación de las partículas esperadas.

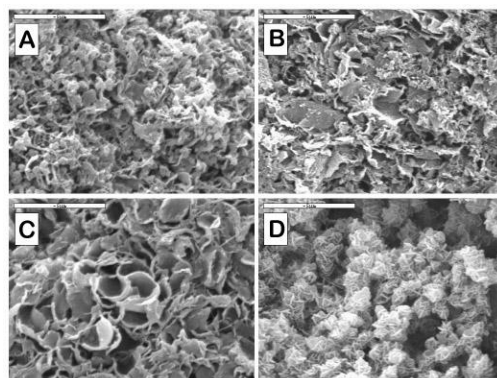
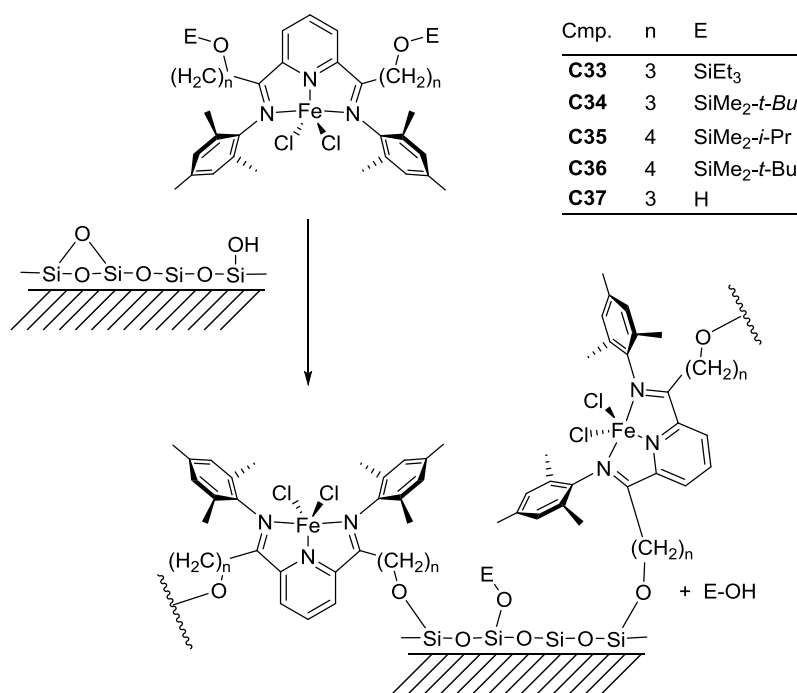


Figura 18. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de muestras de polietileno producida con los complejos **C39** (A), **D39** (B), **C8** (C) y **D8** (E). La barra superior representa una distancia de 5 μ M.

En lo que respecta a la modificación de las posiciones α -imina, los estudios llevados a cabo se centraron en los derivados **C33** – **C37**, los cuales presentan grupos funcionales silóxido o alcohol (Esquema 17). Estos grupos funcionales fueron elegidos por su capacidad para interactuar con los grupos sililo en la superficie de la sílice, dando origen a estructuras enlazadas de manera covalente que mejoran el comportamiento de los catalizadores soportados. La empresa Repsol ha desarrollado esta técnica para la inmovilización de catalizadores de tipo metalocénico,⁵² y, en colaboración con nuestro grupo de investigación, ha investigado su uso con catalizadores de níquel.²⁶ En el presente estudio se eligió el grupo arilo mesitilo, a pesar de que este grupo no proporciona polímeros con las propiedades deseadas, porque resultaba más conveniente para la síntesis de los ligandos, y porque el complejo de referencia, **C6**, es muy activo y sus propiedades se conocen bien. La inmovilización de las muestras de catalizador se llevó a cabo sobre muestras de sílice-MAO, aplicando el mismo tratamiento empleado con el resto de los catalizadores.



Esquema 17

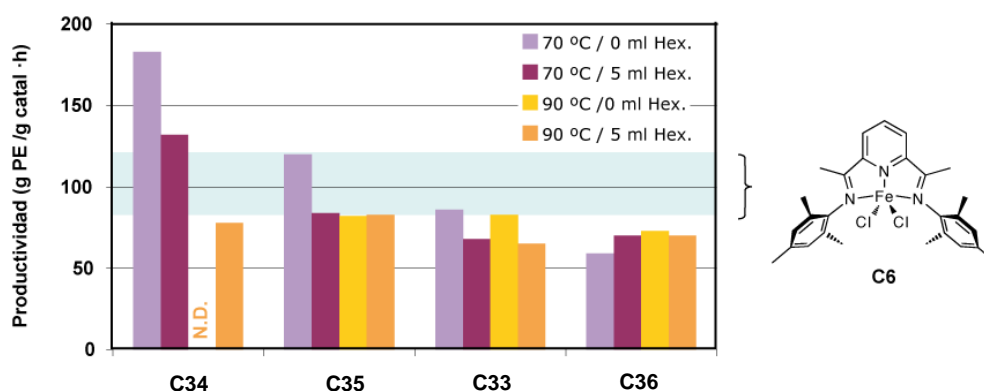


Figura 19. Productividades de los complejos **C33** – **C36** a 70 o 90 °C, y en ausencia o presencia de comonómero (1-Hexeno, 5 ml). La franja azul representa el intervalo de productividades registradas para el complejo de referencia **C6** bajo las mismas condiciones.

En principio, la actividad de los catalizadores soportados puede depender en gran medida de la naturaleza del elemento estructural que conecta el complejo y la superficie sólida. En el caso de los catalizadores **C33** – **C36**, las características del grupo sililo determinan su capacidad para reaccionar con el soporte sólido. Los grupos sililo más pequeños, como el OSiMe_3 , reaccionarán con mayor rapidez y resultarán más eficaces en el proceso de soportación, pero, como se mencionó al describir la síntesis de estos compuestos, se hidrolizan también con mayor facilidad, dando lugar a especies hidroxiladas. Este problema se resuelve empleando grupos sililo voluminosos y menos reactivos, como $\text{OSiMe}_2\text{-}t\text{-Bu}$. A su vez, la interacción de estos grupos con la superficie de la sílice será también más difícil, por lo que, en principio, cabe suponer que debe existir una solución óptima entre las dos situaciones extremas, por lo cual se incluyeron en el estudio los grupos OSiEt_3 y $\text{OSiEt}_2\text{-}i\text{-Pr}$. El tamaño de la cadena espaciadora puede tener importancia al controlar la distancia entre el centro activo y la superficie sólida.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que las características del grupo funcional tienen una alguna influencia, aunque pequeña, sobre la productividad de los catalizadores inmovilizados sobre sílice-MAO. En general, todos los catalizadores presentan actividades elevadas y comparables con la del complejo de referencia no funcionalizado, **C6**, con la excepción del derivado **C37**, que presenta grupos OH no sililados, el cual resultó inactivo en todas las pruebas. En comparación con **C6** la funcionalización parece tener efectos positivos en algunos casos y contraproducente en otros. Las mayores diferencias se perciben a la temperatura más baja (70 °C), ya que a

temperaturas más elevadas (90 °C) estas diferencias disminuyen y las productividades tienden a igualarse (Figura 19). La longitud de la cadena espaciadora polimetilénica parece ejercer un efecto perceptible cuando el grupo funcional es $\text{OSiMe}_2\text{-}t\text{-Bu}$, ya que los dos complejos que lo contienen, **C34** y **C36**, con 3 y 4 grupos metileno, dan lugar, respectivamente, al catalizador más y al menos activo en la serie. Sin embargo, los efectos de la funcionalización sobre la productividad de los catalizadores no son muy grandes y resultan difíciles de racionalizar. La funcionalización no tiene efectos destacables sobre el peso molecular de los polímeros, que se caracterizan por valores de $M_n \approx 20.000$ y $M_w \approx 300.000$, similares a los que se obtienen con el complejo **C6**. Así pues, parece que la introducción de cadenas laterales en la posición α de la función imina puede afectar en alguna medida la actividad del catalizador, pero no la naturaleza del producto. Estas conclusiones sugieren que la presencia de grupos funcionales reactivos en la molécula del catalizador no mejora su capacidad para enlazarse a la superficie de la sílice cuando ésta ha sido previamente tratada con MAO. La razón de ello podría ser que este tratamiento enmascara los grupos siloxano y silanol de la superficie de la sílice, impidiendo la formación de interacciones covalentes entre la molécula de catalizador y el soporte. Así pues, el mecanismo del proceso de inmovilización en sílice-MAO sería la interacción química del complejo con los fragmentos organoaluminicos fijados a la superficie del soporte, que es similar para los complejos funcionalizados y no-funcionalizados

Otras consideraciones. Antes de avanzar en el desarrollo de la aplicación, es conveniente considerar algunos factores adicionales. Los experimentos descritos hasta aquí han permitido identificar tres candidatos que presentan las características más prometedoras para su aplicación, los complejos **C4**, **C10** y **C11**. No obstante, sería posible llevar un paso más allá esta selección, estudiando el efecto de pequeñas modificaciones sobre estos complejos, que podría mejorar algunos de los aspectos de su actividad catalítica. Como ejemplo de este tipo de estudios, podemos comparar la actividad catalítica del complejo **C4** y otros tres complejos estrechamente relacionados, el derivado **C30**, que presenta cadenas alquílicas en las posiciones α -imina, y los complejos de Fe(III) **H4** e **I4b**.

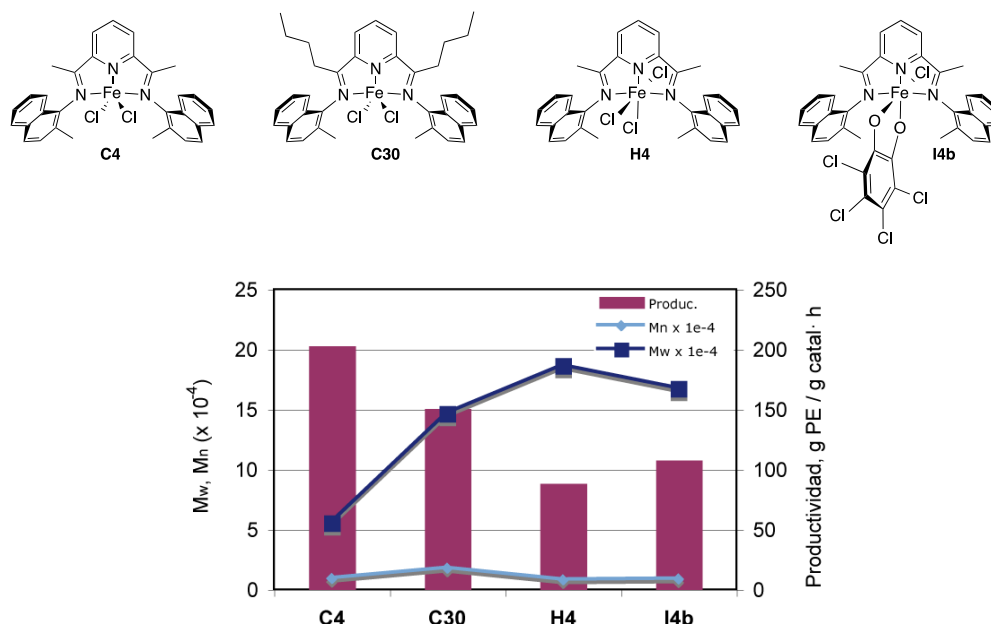


Figura 20. Productividad de los catalizadores **C4**, **C30**, **H4**, y **I4b** a 70 °C (sin comonómero), y peso molecular de los polímeros generados.

Como se puede observar en la Figura 20, el comportamiento de los cuatro catalizadores es, como cabría esperar, semejante, pero existen algunas diferencias. Los complejos de Fe(III) **H4** e **I4b** resultan algo menos productivos, y producen un polímero cuyo M_w es superior al que generan ambos complejos de Fe(II), rozando el límite máximo admisible de 170.000. Más que a un aumento real del peso molecular, el mayor valor de M_w es debido a que la distribución de pesos moleculares es significativamente más amplia, como indica el hecho de que M_n disminuya en comparación con los que se obtienen con **C4** y **C30**. Por su parte, el complejo **C30** es ligeramente menos activo que **C4** en estas condiciones, pero da lugar a un polímero que es algo más pesado y menos polidisperso, que encaja muy bien dentro de las especificaciones deseadas para el producto. Así pues, **C30** puede ser seleccionado como un candidato deseable para la aplicación.

Otro aspecto crucial que debe ser atendido antes de pasar adelante es si el comportamiento de los catalizadores, determinado en experimentos realizados a baja presión, se puede extrapolar a las condiciones reales bajo las que opera la planta

industrial. El factor más importante en este sentido es el uso de presiones más elevadas. El efecto de la presión sobre los catalizadores Fe(BIP) ha sido poco estudiado. Gibson ha llevado a cabo una serie de experimentos con los catalizadores **C6** y **C8** entre la presión ambiental y 10 atm. Los resultados indican que la productividad de los catalizadores se incrementa de manera lineal con la presión, pero no así los pesos moleculares, que solo muestran una ligera tendencia a aumentar.⁷ Sin embargo, estos estudios se encuentran aún muy alejados de las condiciones de operación real, por lo que la empresa llevó a cabo ensayos en planta piloto, empleando catalizadores soportados a 90 °C y 40 bar. En estas condiciones, la actividad de los catalizadores Fe(BIP) debe aproximarse a la de los metallocenos con los que se combinarán en la aplicación, lo cual supone un valor mínimo aceptable de 4000 g PE / g catal · h. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Figura 21. Como se puede ver, los catalizadores elegidos en los experimentos a baja presión (**C4**, **C10**, **C11** y **C30**) se mantienen dentro de los límites aceptables en la planta piloto.

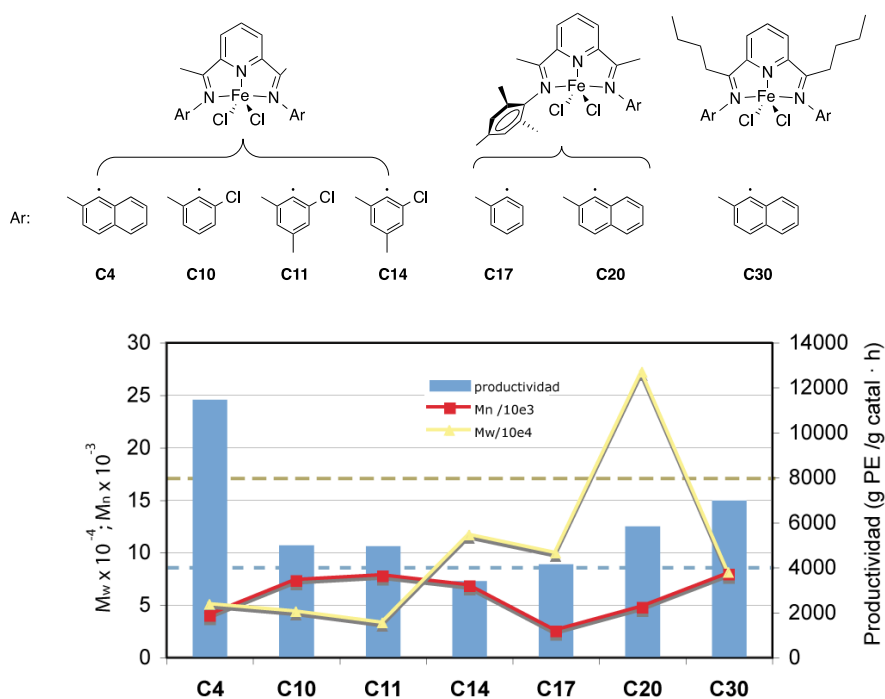


Figura 21. Experimentos de polimerización de etileno en planta piloto: Temperatura, 90 °C; Presión, 40 Bar. Las líneas punteadas representan valores de referencia: el valor mínimo aceptable la actividad (4000 g PE/g Catal · g, azul) y el máximo tolerable para M_w (170.000, amarillo).

[I.2.]2. Catalizadores Duales Fe(BIP)-metaloceno para la producción de polímeros bimodales.

Los catalizadores duales investigados para la aplicación se basan en la combinación de un complejo *ansa*-metaloceno y de un complejo Fe(BIP), los cuales se soportan de manera conjunta sobre sílice-MAO, siguiendo el mismo procedimiento utilizado con los catalizadores monometálicos. Los aspectos básicos de esta tecnología han sido descritos en una patente,⁴⁴ y en lo que sigue nos ceñiremos al contenido de la misma, en la cual se hace referencia al empleo de uno de los tres catalizadores metalocénicos **A**, **B** ó **C**, y de uno de los catalizadores Fe(BIP): **C4**, **C11**, **C17**, ó **C22** (Figura 22). A su vez, los catalizadores pueden contener proporciones metaloceno:Fe(BIP) que varían desde 4:1 hasta 1:2. Los ensayos se realizaron en reactores a baja presión (4 bar), media presión (12 bar) o en planta piloto para el proceso Phillips (polimerización en fase fluida líquida o “*slurry*”). Como se ha mencionado con anterioridad, durante la polimerización se introduce un comonómero (1-hexeno) e hidrógeno, con objeto de controlar el número de ramas y el peso molecular del polímero generado por el metaloceno.

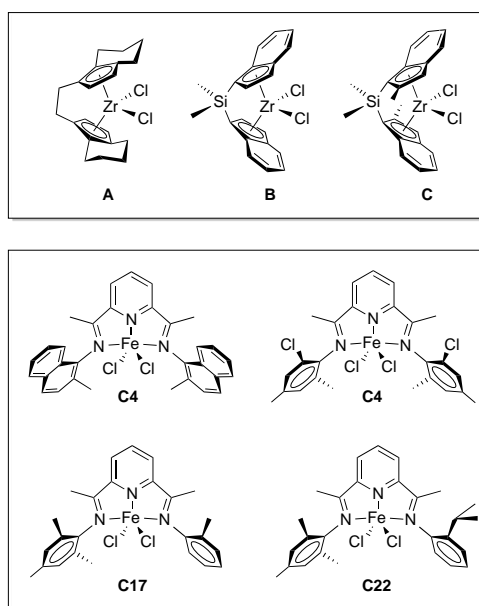


Figura 22. Catalizadores metalocénicos y Fe(BIP) empleados en la formulación de los catalizadores duales.

Las propiedades del polímero se determinaron por medio de las técnicas habituales, RMN de ^{13}C para estudiar el número de ramas, y GPC para estudiar la distribución de pesos moleculares. La técnica de GPC con detector FTIR es especialmente adecuada para el estudio de estos polímeros, ya que permite establecer la distribución de ramas cortas (SCBD, *Short Chain Branch Distribution*) en el producto. La Figura 23 (A) muestra un diagrama de GPC típico correspondiente a un polímero obtenido con un catalizador dual a una presión de 4 bar. En ella podemos ver, en línea continua, la traza de GPC normal, y en línea de puntos, el contenido en ramas cortas determinado por FTIR. Como se puede observar, la curva GPC indica con claridad una distribución bimodal de pesos moleculares, y la curva SCBD muestra que el polímero ramificado se concentra exclusivamente en la fracción de alto peso molecular, ya que el co-monómero 1-hexeno es incorporado exclusivamente por el componente metalocénico. Este resultado demuestra que ambos componentes catalíticos actúan de manera independiente, y que el polímero producido por cada uno de ellos no es reincorporado por el otro componente, como ocurre en los sistemas catalíticos de tipo *tandem*. Además de estas técnicas, se llevan cabo una serie de ensayos homologados que permiten caracterizar la tenacidad, fluidez y resistencia a la tensión y al agrietamiento.

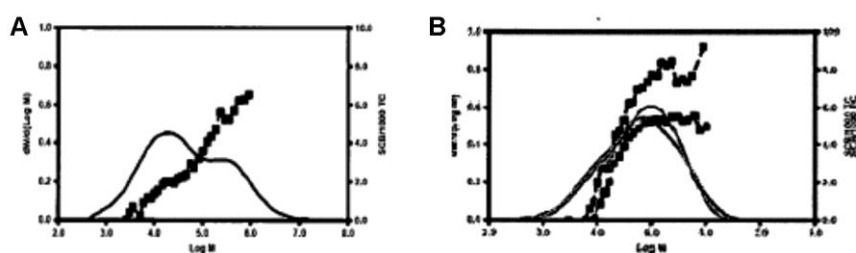


Figura 23. A) GPC de una muestra de polímero obtenido con catalizador dual metaloceno/Fe(BIP). La traza continua representa la distribución de pesos moleculares, y la línea de puntos, el contenido en ramas cortas (SCBD) determinado con un detector FTIR. B) Dos diagramas GPC y SCBD superpuestos correspondientes a una muestra de polímero procedente de un catalizador dual, y una mezcla física preparada partiendo de los polímeros generados por cada uno de los catalizadores por separado.

De manera alternativa, los materiales polímeros compuestos se pueden preparar también mediante la mezcla física de los polímeros generados por separado por cada

uno de los componentes del sistema empleando una máquina extrusora. Ambos métodos dan lugar a materiales que presentan composiciones y propiedades físicas semejantes, aunque no idénticas. En la Figura 18 (B), se muestran superpuestas las curvas de GPC y de SCBD correspondientes a mezclas de polímeros obtenidos por polimerización conjunta y por mezcla física de los componentes obtenidos por separado. Los ensayos mecánicos confirman que las propiedades de ambos materiales también se asemejan mucho.

El procedimiento de mezcla física permite a su vez combinar materiales compuestos preparados por polimerización conjunta (es decir, obtener mezclas de mezclas), con objeto de ajustar con precisión las propiedades mecánicas que se buscan. Durante esta operación, se añaden pequeñas cantidades de agentes estabilizantes, como el estearato de calcio o el Irganox (un polifenol de alto peso molecular de la familia de los tocofereoles que actúa como agente antioxidante), así como pigmentos que le confieren su color definitivo. En esta operación, los materiales se extruden en forma de tubería sobre la cual se ensayan las propiedades mecánicas (Figura 24).



Figura 24. Pieza de tubería de polietileno grado PE100 obtenida con una combinación de los catalizadores **A** y **C4**.

Tanto la composición del material como sus propiedades físicas han sido objeto de un estudio comparativo con polietilenos de grado PE100 disponibles en el comercio para tuberías presurizadas: HOSTALEN CRP100 y GM5010 (Basell); H524 y H516B

(Chevron-Phillips chemical), VESTOLEN A6060 (Sabic), ELTX TUB125 (Solvay); BORSTAR HE3492LS (Borealis) y los polietilenos para tubería T100 y T80 suministrados por la propia compañía Repsol. Comparados con estos polímeros, los polietilenos compuestos generados en esta aplicación poseen energías de impacto más altas y temperaturas de transición dúctil/quebradizo más bajas, lo cual supone una mejor resistencia a la propagación de grietas. Además, estos materiales presentan un buen balance de resistencia a la propagación de grietas RCP y SCG, lo que era uno de los objetivos principales de esta invención. Así pues, las combinaciones de polietilenos generados por catalizadores metalocénicos y Fe(BIP) cumplen con las especificaciones exigidas a los polietilenos PE100 para la fabricación de tuberías.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARTE II: ESTUDIO DEL FENÓMENO DE ESTEREOISOMERÍA DE LOS COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS BIP

[II.1]. Introducción

Como se indicó en la parte I, los espectros de RMN de ^1H de los complejos de hierro (II) estabilizados con ligandos BIP que poseen dos sustituyentes distintos en las posiciones *orto* y *orto'* de los grupos aromáticos enlazados al átomo de nitrógeno, se presentan en general como una mezcla de isómeros geométricos. Este fenómeno no fue observado en ningún caso cuando los sustituyentes *o* y *o'* son iguales. Por tanto, cabe concluir que la no equivalencia de estos sustituyentes da lugar a dos posibles conformaciones, en las que éstos se encuentran en disposiciones mutuamente *syn* o *anti* respectivamente (figura 25).

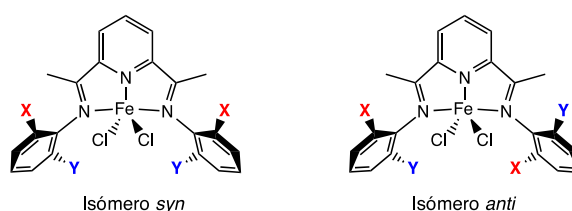


Figura 25

Los isómeros observados difieren en su simetría. El *anti* contiene un eje binario como único elemento de simetría, y pertenece al grupo puntual C_2 , en tanto que el *syn* presenta un plano de simetría que corresponde por tanto al grupo puntual C_s . La posibilidad de observar ambos isómeros se debe a que la rotación de los anillos aromáticos se ve dificultada por efectos estéreos. El término que se emplea para describir un tipo de estereoisomería que depende de la existencia de restricciones a la rotación es *atropoisomería*⁵³, y a los correspondientes isómeros se les denomina *atropoisómeros*.

Es un hecho bien conocido que la simetría de los catalizadores puede influir en la estereoselectividad del proceso de polimerización cuando el monómero es proquiral (caso, por ejemplo del propileno). En sus trabajos ya clásicos, Ewen, y más tarde Britzinger⁵⁴⁻⁵⁵⁻⁵⁶ demostraron que es posible controlar con precisión la tacticidad del polipropileno precisamente a través de la simetría del catalizador empleado, favoreciendo en los catalizadores C_2 la formación de polipropileno isotáctico, y en los

catalizadores C_s el sindiotático (Figura 23). Esto es posible debido a que la rotación de los ligandos Cp se encuentra restringida, bien por efectos puramente estéricos, bien por la existencia de un puente conector entre ambos (*ansa-metalocenos*, Figura 26).

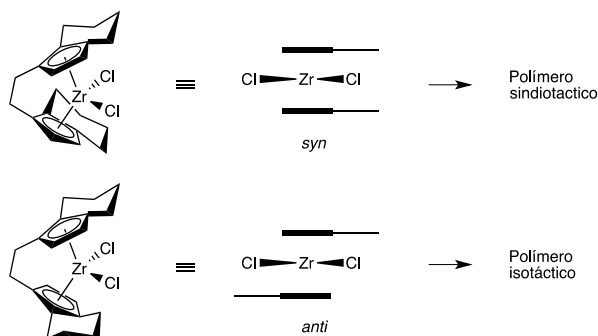
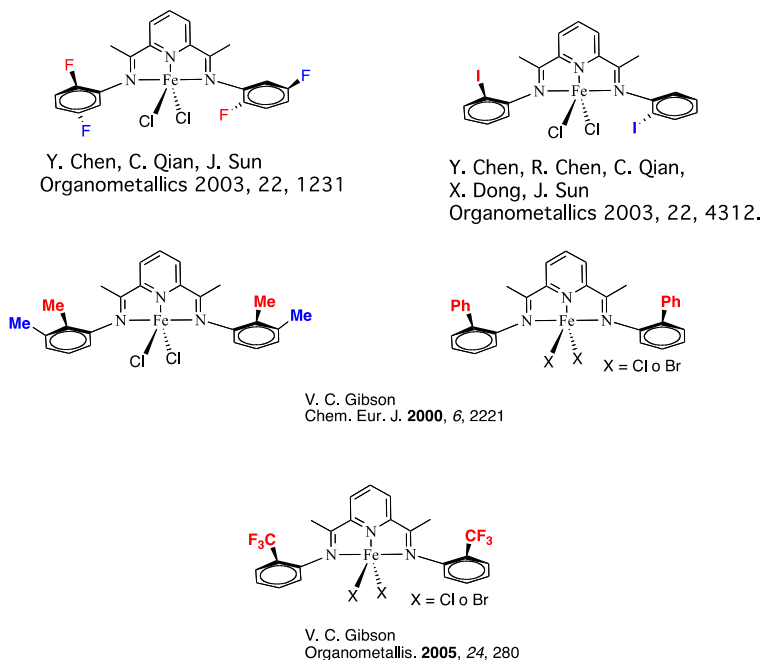


Figura 26. Catalizadores metalocénicos estereoselectivos para la polimerización de olefinas

Los catalizadores metalocénicos descritos por Ewen y Britzinger no son los primeros en lograr la polimerización estereoselectiva del propeno, ya que, como descubriese G. Natta en su momento, incluso los catalizadores de polimerización heterogéneos pueden polimerizar el propileno con elevados niveles de isotacticidad. En este caso, el mecanismo de estereocontrol surge de las restricciones estéreas impuestas por la existencia de asimetría en la propia cadena polímera, es decir, se trata de un mecanismo de control a través del final de la cadena (o *chain-end control mechanism*). Por el contrario, en los catalizadores metalocénicos es el ligando orgánico el que genera las restricciones necesarias en torno al centro activo para que la incorporación del monómero tenga lugar de manera estereoselectiva (mecanismo de control por centro enantiomórfico o *enatiomorphic site control mechanism*). Este segundo mecanismo reviste gran importancia no solo práctica, sino también teórica, ya que es el único que permite abordar el diseño de catalizadores para la polimerización estereoselectiva desde un planteamiento racional. Este tipo de control permite a su vez la generación de polímeros que presentan configuración isotáctica, sino también sindiotáticas, así como polímeros en estereobloque con ambos tipos de secuencia. Merced a estas ventajas, los catalizadores de polimerización metalocénicos han alcanzado la aplicación industrial y hoy se utilizan en la preparación de los grados más exigentes de polipropileno y otras poliolefinas.

Con anterioridad, varios autores han propuesto que la existencia de atropoisómeros tiene también efectos importantes sobre la actividad catalítica de otros tipos de complejos, como los derivados α -diimina del grupo 10,⁵⁷ y también sobre los mismos complejos de hierro con ligandos BIP^{9,39,58} que son objeto del presente trabajo, aunque sin ofrecer evidencias de su existencia (esquema 18)..



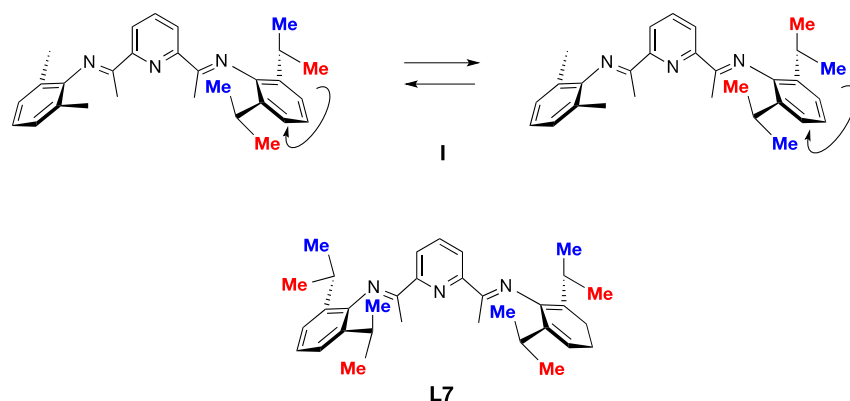
Esquema 18. Catalizadores de Fe que presentan grupos arilo con motivos de sustitución no simétricos en los anillos aromáticos.

Hasta la realización de nuestro estudio⁵⁹, en la bibliografía se habían descrito numerosos complejos de hierro en los que se presentan sustituyentes *o* y *o'* de diferente naturaleza, algunos de los cuales habían sido caracterizados por difracción de rayos X. En ningún caso se han descrito sus espectros de RMN, que hubiesen confirmado la existencia de dichos isómeros. Estas estructuras siempre muestran un solo diastereoisómero, bien el *syn*⁶⁰ o bien el *anti*⁶¹. En ocasiones, ambas formas coexisten en una sola fase cristalina⁶², sugiriendo que además éstas existen juntas en disolución. Resulta sorprendente que, con anterioridad a la publicación de nuestros estudios, no existiese en la bibliografía información acerca la estabilidad estereoquímica de tales

isómeros en disolución, a pesar de su potencial aplicación en la catálisis estereoselectiva. Esto puede ser debido al hecho de que, aunque estos complejos paramagnéticos ofrecen espectros de RMN de ^1H útiles, éstos son difíciles de interpretar y por tanto no se suelen registrar de manera sistemática. Nuestro equipo demostró por primera vez que la isomería conformacional en solución de los complejos BIP de hierro es un hecho real que se detecta en los espectros de RMN de estos complejos paramagnéticos. La estabilidad estereoquímica de estos compuestos varía dependiendo del tamaño de los sustituyentes en un intervalo muy amplio, que abarca desde el intercambio rápido de los isómeros en la escala de tiempo de RMN hasta una lentitud tal que resulta posible su separación química. Esto nos ha permitido el estudio del mecanismo asociado al proceso intercambio de isómeros, que como se verá, implica la disociación parcial del ligando para permitir la rotación de los anillos aromáticos.

[II.2.] Isomería rotacional en 2,6-diiminopiridinas (BIP).

La observación de isomería en los complejos $[\text{FeCl}_2(\text{BIP})]$ sugiere que la rotación de los anillos aromáticos podría verse restringida también en los propios ligandos. A pesar de que el estudio de los espectros de RMN de estas moléculas no se ve complicado por sus propiedades magnéticas, como ocurre con los complejos de hierro, apenas se encuentran en la bibliografía menciones acerca de la posible existencia de isomería rotacional en estos compuestos. No obstante, Brookhart y Small^{Error! Marcador no definido.} han observado que, cuando las posiciones *orto* de los anillos aromáticos se encuentran sustituidas por grupos metilo u otros más voluminosos, la rotación de los anillos se encuentra bloqueada, condición imprescindible para que sea posible observar el fenómeno de isomería. Esto se refleja, por ejemplo, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del **ligando I**, (esquema 19), que presenta dos señales independientes para los grupos metilo del isopropilo, los cuales presentan carácter diastereotópico. Nótese que la rotación rápida (en la escala de tiempo de RMN) del grupo 2,6-diisopropilfenilo causaría el intercambio de las posiciones de dichos grupos metilo, y el espectro mostraría una única señal para ambos.

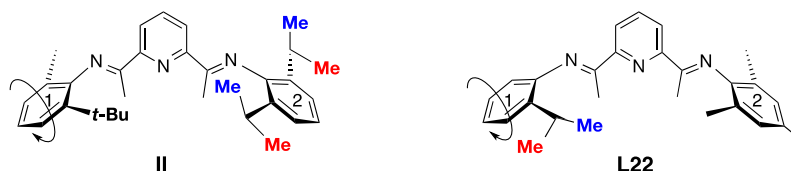


Esquema 19

Se puede decir que los sustituyentes *o*-isopropilo en los anillos aromáticos proporcionan una sonda estereoquímica que, en principio, permite evaluar con facilidad si el giro de los anillos es rápido. Desafortunadamente, con frecuencia esta apreciación se ve dificultada por la escasa separación de las resonancias diastereotópicas, que pueden llegar a ser coincidentes tanto en el espectro de ^1H como en el de ^{13}C . Este es el caso, por ejemplo del **ligando L7**, cuyos espectros de ^1H en CDCl_3 presentan una única señal para todos los grupos metilo de isopropilo. La resolución espectral mejora considerablemente en C_6D_6 , disolvente en el cual el espectro de ^1H presenta dos dobletes separados por algo menos de 0.02 ppm. La escasa separación de las señales de los sustituyentes y la dificultad de resolverlas ayuda a explicar, al menos en parte, la ausencia de observaciones previas de isomería en estos ligandos.

En la misma publicación referida con anterioridad, Brookhart y Small mencionan el caso del compuesto no **simétrico II** (esquema 20), cuyo espectro de carbono muestra a la temperatura ambiental señales correspondientes a un solo tipo de grupo isopropilo en el anillo 2. Ello indica que el sustituyente 2-*t*-butilo del anillo 1, que causaría la inequivalencia de los anteriores en una situación estática, invierte su posición con rapidez, promediando los entornos químicos en los sustituyentes orto del grupo arilo vecino. Uno de los ligandos preparados en el presente trabajo, el compuesto **L22**, (esquema 20) presenta una situación similar. En este caso, el grupo isopropilo da origen a un único doblete a δ 1.18 ppm en el espectro de RMN ^1H , registrado en C_6D_6 . La pérdida aparente del carácter diastereotópico de los grupos metilo isopropílicos sugiere que la rotación del anillo 1 es rápida en la escala de RMN. Esta conclusión se ve

apoyada por la equivalencia de los sustituyentes *o*-Me del vecino, que originan un único singlete de intensidad 6 situado a δ 2.00 ppm. Resulta pues evidente que, para que se observe isomería rotacional, es imprescindible que las cuatro posiciones *orto* de los anillos aromáticos presenten sustituyentes de tamaño mayor que un átomo de hidrógeno.



Esquema 20

Entre los ligandos que se han preparado en el presente trabajo, el compuesto **L7** es otro ejemplo en el que es posible detectar la existencia de isómeros geométricos en disolución. Los espectros de RMN de este compuesto registrados en CDCl_3 a la temperatura ambiente presentan dos señales para los grupos metilo del isopropilo. Como se mencionó con anterioridad, esta observación es indicativa de la ausencia o restricción del giro del anillo aromático a temperatura ambiente. Sin embargo, en este disolvente se observa un solo juego de señales para este compuesto. Brookhart y Small mencionan esta circunstancia, y sugieren que el compuesto existe en forma de un solo isómero, cuya configuración se encuentra fijada por la elevada barrera de giro. En el curso del presente trabajo, se observó que los espectros de RMN de este compuesto en C_6D_6 , o en tolueno- d_8 presentan una duplicación de las señales originadas por los grupos enlazados al anillo aromático (*i*-Pr y *o*-Me), que originan cada uno de ellos dos juegos de señales de igual intensidad apenas separadas por algunas decenas de hercios (a 400 MHz) (Figura 24). Cada pareja de señales presenta aproximadamente las mismas intensidades, e indica que ambos isómeros, *syn* y *anti*, existen en disolución en la misma concentración, y por tanto presentan la misma estabilidad termodinámica. El hecho de que esta división sólo aparezca en señales pertenecientes a los sustituyentes situados en posiciones *orto*, permite centrar como fuente del isomerismo la propia rotación de los grupos arilo. Por otro lado, cuando se registran los espectros de RMN de ^1H de **L7** a temperaturas más elevadas (figura 27), se observa que las parejas de señales tienden a coalescer, de manera que a 378 K, su apariencia es similar a la del espectro registrado

en CDCl_3 . Este comportamiento puede ser atribuido a la aceleración del giro de los anillos aromáticos.

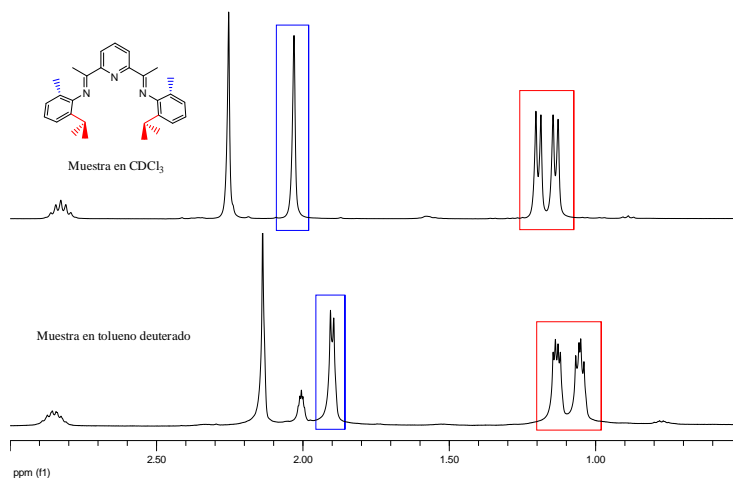


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **L7** a temperatura ambiente en CDCl_3 (A) y tolueno- d_8 (B).

En la Figura 28 se muestra la evolución de dos regiones seleccionadas del espectro de ^1H de **L7** en tolueno, a medida que se hace variar la temperatura. Asimismo, en esta figura se muestran las simulaciones espectrales de ambas regiones, para aquellas velocidades de giro (k) que reproducen la forma del espectro experimental. Para realizar esta simulación, es necesario considerar que el fenómeno de la atropoisomería introduce dos centros estereogénicos en la molécula de este ligando, y por tanto los isómeros *syn* y *anti* son diastereoisómeros. El movimiento de rotación causa la interconversión de ambos diastereoisómeros, como se muestra en el Esquema 25. El diastereoisómero *syn* es quiral, y existe como una mezcla racémica de dos enantiómeros con configuraciones *rr* y *ss*. El movimiento de rotación de uno de los anillos causa la inversión de uno de los centros de quiralidad, y da lugar al diastereoisómero *anti*, que posee una configuración aquiral *rs* (o *meso*). Si a continuación se hace girar el segundo anillo, se invierte por completo la configuración de la molécula. Por tanto, la rotación rápida de los anillos aromáticos causa la pérdida del carácter diastereotópico de los metilos isopropílicos, que en el límite de intercambio rápido deben originar una única señal. Este fenómeno comienza a ser visible a la temperatura máxima alcanzada en el estudio de RMN de temperatura variable (413 K, 140° C). En la simulación se han

considerado tanto el intercambio químico como la deriva térmica de las señales (extrapolada a partir de los datos obtenidos a temperaturas más bajas)

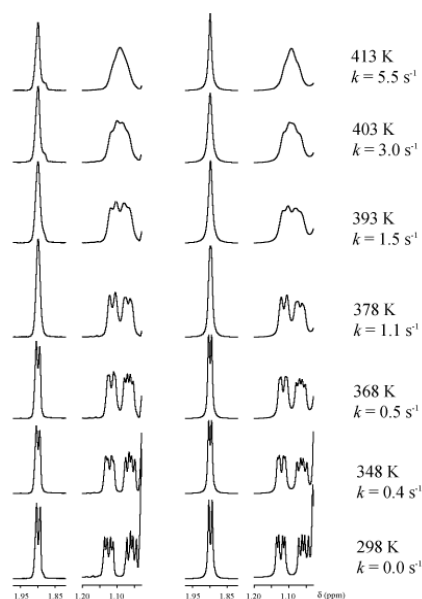
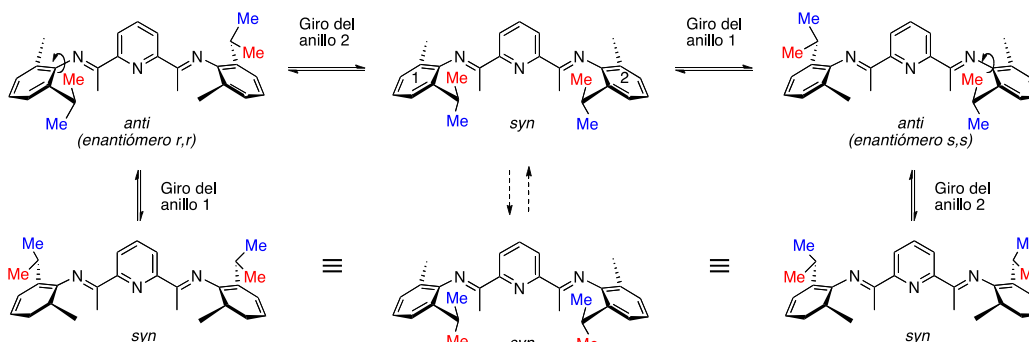


Figura 28. Simulación espectral de las señales de ^1H RMN del **L7**, correspondientes a los grupos o-Me (1.890-1.970 ppm) e isopropilo (1.20-1.03 ppm) registrados a varias temperaturas entre 298 y 413 K. Izquierda, espectros experimentales; Derecha, espectros simulados.



Esquema 25: interconversión de los grupos metilo diastereotópicos (representados en colores rojo y azul) en el compuesto **L7**. El giro de los anillos 1 o 2 respecto al enlace C—N produce el cambio de la configuración *syn* (meso) en un diastereoisómero quiral *anti* (*s,s* o *r,r*, respectivamente). Si a continuación se hace girar el segundo anillo (2 o 1, respectivamente), se vuelve a obtener la configuración *syn*, en la que los grupos metilo intercambian sus posiciones relativas.

Como se puede observar en la figura 28, el ritmo de intercambio que se precisa para borrar la somera distinción entre isómeros *syn* y *anti* es relativamente lento (aprox. 0.5 s^{-1}), pero para alcanzar el régimen de giro rápido es necesario que el intercambio

tenga lugar con velocidades mayores. Es posible que la detección de un solo isómero en CDCl_3 sea debida a una ligera disminución de la barrera energética asociada al giro en este disolvente, aunque también podría ser debida a una menor diferenciación de los desplazamientos químicos de las señales de ambos isómeros, las cuales podrían llegar a ser imperceptibles.

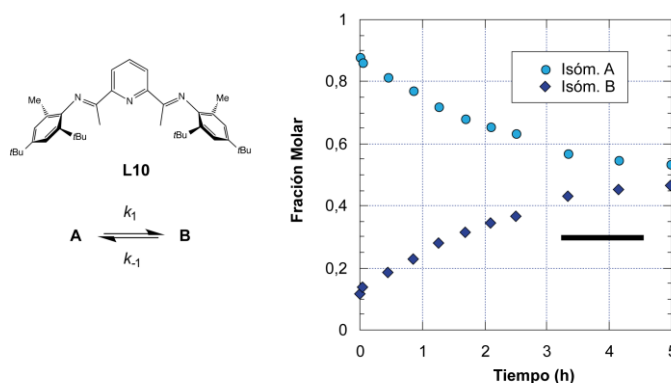


Figura 29. Variación de la composición de una disolución del complejo **L10** a 20 °C inicialmente enriquecida en uno de sus isómeros.

Merece la pena mencionar que la intensidad relativa de las señales de RMN de ambos isómeros del complejo **L3** es siempre la misma, 1:1. Esta proporción corresponde al equilibrio químico, es decir, ambos isómeros poseen prácticamente la misma estabilidad termodinámica. Pero, además, cabe deducir que las muestras sólidas del producto probablemente contienen ambos isómeros en la misma proporción. En otros casos no sucede así, y los espectros de las disoluciones recién preparadas muestran relaciones de isómeros distintas de 1:1. En el caso del ligando **L10**, se observa que las disoluciones recién preparadas prevalece uno de los isómeros, pero a medida que pasa el tiempo la proporción de ambos isómeros varía gradualmente hasta alcanzar la equivalencia (1:1). El seguimiento de este proceso por RMN de ^1H permite realizar medidas directas de la velocidad del proceso de isomerización. En la Figura 29 se representa, a modo de ejemplo, la variación de la fracción molar de los dos isómeros del ligando **L10** en CD_2Cl_2 a 20 °C, a medida que se alcanza la situación de equilibrio. Como se puede ver, el experimento parte de una situación rica en uno de los isómeros (denominado aquí isómero **A**), y al cabo de unas 5 h la proporción de ambos isómeros (**A** y **B**) se acerca a la mezcla de equilibrio de composición 1:1.

La ley cinética a través de la cual el sistema químico compuesto por los isómeros **A** y **B** se relaja hasta alcanzar el equilibrio se representa en la Ec. 1. Partiendo de esta expresión se puede deducir una ley de velocidad integrada (Ec. 2).⁶³ Para obtener la constante de velocidad, se representa el primer miembro de la Ec. 2 frente al tiempo, y los puntos experimentales se ajustan por medio de una regresión lineal simple. La pendiente de la recta corresponde a la suma de las constantes de velocidad directa e inversa (k_1 y k_{-1}), a partir de la cual se pueden obtener las constantes individuales si se conocen las concentraciones finales, o, lo que es lo mismo, la constante de equilibrio, K_{eq} . Sin embargo, no siempre es posible prolongar el experimento hasta alcanzar el equilibrio químico. Por esta razón, se ha usado como valor de K_{eq} el que conduce a un valor máximo del coeficiente de regresión.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (1)$$

$$\ln \frac{[A]_t - [A]_{eq}}{[A]_o - [A]_{eq}} = -(k_1 + k_{-1})t \quad (2)$$

Siguiendo el procedimiento, hemos estudiado la dependencia de la temperatura de la velocidad de isomerización. En la Figura 30 se muestran las regresiones correspondientes a la isomerización de **L10** a diferentes temperaturas comprendidas entre 20 y 45 °C.

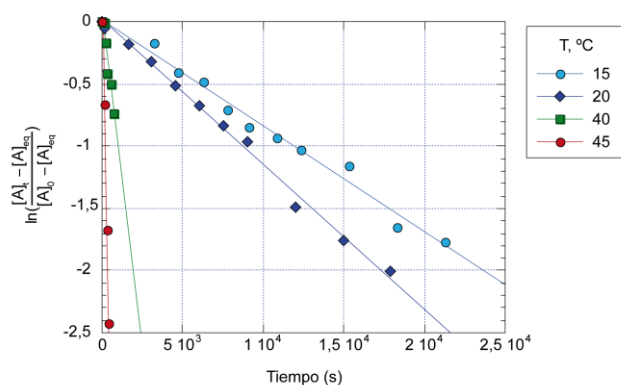


Figura 30. Variación de la velocidad de isomerización de **L10** entre 15 y 45 °C.

El estudio de la variación de la velocidad de las reacciones químicas con la temperatura permite determinar la barrera de energía que las caracteriza. La ecuación de Eyring (Ec. 3) relaciona la constante de velocidad de las reacciones químicas (k) con la temperatura (T) a través de la energía libre de activación (ΔG^\ddagger , otras magnitudes en la ecuación: k , cte. de velocidad; T , temperatura absoluta; k_B = cte. de Boltzmann; h , cte. de Planck; R = cte. de los gases). A su vez la energía libre se descompone en las correspondientes entalpía (ΔH^\ddagger) y entropía de activación (ΔS^\ddagger), como se muestra en la Ec. 3. Al tener en cuenta esta relación, la ecuación de Eyring toma la forma de la Ec. 4, la cual se emplea para determinar de manera experimental los parámetros de activación, ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , a través de la representación gráfica del factor $\ln(k/T)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$). Como se puede ver en la Figura 36, las representaciones de estos datos son lineales, deduciéndose el valor de ΔH^\ddagger de la pendiente, y el de ΔS^\ddagger de la ordenada en el origen. Ambos parámetros permiten caracterizar y comparar con precisión las barreras de energías de diferentes reacciones químicas. Además, como sus magnitudes vienen determinadas por la naturaleza de los estados de transición de las reacciones químicas, estos parámetros proporcionan indicios directos acerca del mecanismo de las mismas, como veremos en la siguiente sección al discutir la isomerización de los complejos $[\text{FeX}_2(\text{BIP})]$.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (3)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (5)$$

Los valores de los parámetros de activación que se deducen para la rotación de los ligandos **L3** y **L10** se recogen en la Tabla 11, junto con los de la isomerización varios complejos. Resulta destacable que tanto el valor total de la energía libre de activación, como los de las correspondientes entalpía y entropía son prácticamente los mismos para ambos ligandos dentro del error experimental ($\Delta G^\ddagger \approx 20.5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger \approx 15 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -16 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La similitud de los parámetros de activación es de esperar si los fenómenos observados corresponden en ambos casos a una rotación de los anillos

aromáticos. En ese caso, la barrera de energía quedará determinada por el menor de los sustituyentes *orto*, será el que presente un menor impedimento al giro, que en ambos casos son grupos Me (Fig 31). En cualquier caso, la coincidencia resulta alentadora, teniendo en cuenta que los valores de las constantes de velocidad fueron obtenidos por medio de técnicas muy diferentes.

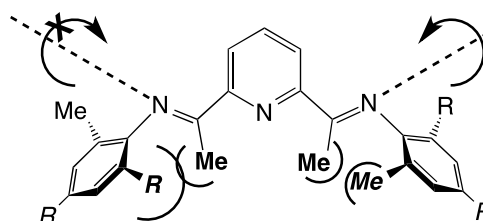


Figura 31. La barrera de rotación queda definida por los sustituyentes de menor tamaño.

[II.3.] Atropoisomería de los complejos de Fe-BIP: Estabilidad relativa e interconversión.

Como se expuso en la primera parte de esta Memoria, los espectros de RMN de los complejos paramagnéticos de Fe(II) que presentan ligandos BIP han sido completamente asignados sobre la base de la intensidad de las señales, de su ancho de banda y de comparaciones entre espectros de distintos derivados. Los espectros de RMN de los complejos que presentan sustituyentes de distinta naturaleza en las posiciones *orto* de los anillos aromáticos indican que estos complejos existen en disolución como mezclas de isómeros geométricos *syn* y *anti*. Del mismo modo que ocurre en los propios ligandos, la posibilidad de giro de los anillos aromáticos y, por tanto, la facilidad con la que dichos isómeros invierten su configuración dependen del tamaño de los sustituyentes en las posiciones *orto*, así como de los grupos que se enlazan a la función imina. Por otro lado y en contraste con los ligandos libres, las grandes variaciones de desplazamiento químico características de los complejos paramagnéticos facilitan la observación de la escisión de la mayoría de sus señales en parejas, debido a la existencia de isómeros. La separación de cada par de señales no es grande, en general menos de unas pocas ppm, que impide la observación de tendencias estereoquímicas significativas. Para que se observe el fenómeno de isomería, es necesario que ambos grupos arilo presenten sustituyentes diferentes en las posiciones

orto y *orto'*. Por ejemplo, el espectro del complejo **C22**, que presenta un grupo simétrico (el mesitilo), y otro no simétrico (2-isopropilfenilo) muestra un conjunto de señales compatible con la existencia de un único componente. El número total de señales de metilo (7, incluyendo las dos de los grupos alfa-imino) indica que la rotación de ambos grupos arílicos es lenta en la escala de tiempo de RMN. Estas observaciones permiten también excluir que el fenómeno de la isomería se origine por una configuración piramidal-cuadrada rígida una posible configuración piramidal cuadrada rígida ya que en este caso se observaría una mezcla de dos isómeros, como se muestra en la Figura 32⁶⁴.

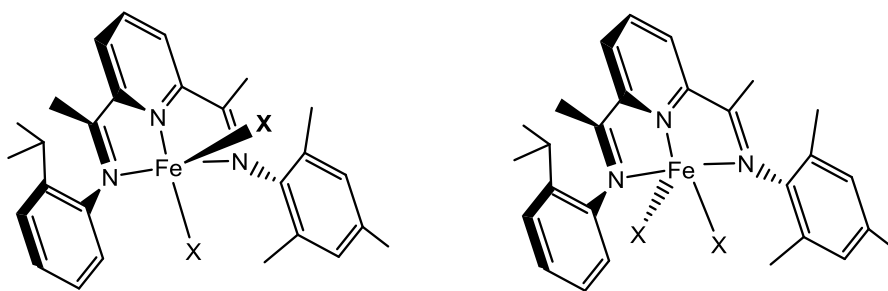
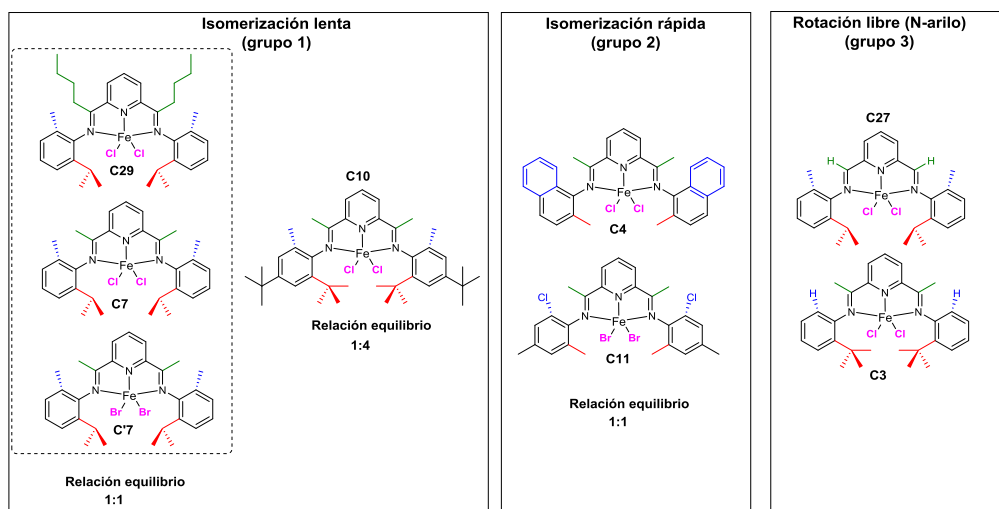


Figura 32: Diferenciación estereoquímica ene el complejo **C22** debida a la configuración piramidal-cuadrada del átomo central (*no se observa*).

Como se ha descrito en la parte I, la síntesis de los complejos se lleva a cabo en condiciones en las que éstos precipitan directamente del medio de reacción. En algunos casos, estos precipitados se encuentran constituidos por un solo isómero, y en otros se trata de mezclas en las que predomina uno de ellos. El análisis por RMN de disoluciones recién preparadas a partir de estas mezclas refleja la composición del sólido. A lo largo del tiempo, la proporción de estas disoluciones varía, hasta alcanzar el equilibrio químico. La velocidad con la que tiene lugar este proceso depende del tamaño de los sustituyentes de los anillos aromáticos, y de los grupos enlazados a la función imina. De acuerdo con la facilidad con la que tiene lugar este proceso, los complejos preparados se pueden clasificar de forma cualitativa en tres grupos, como se muestra en el Esquema 26.



Esquema 26. Clasificación de los complejos de Fe(II) conforme a su velocidad de isomerización.

El primer grupo está formado por los complejos **C29**, **C7**, **C'7** y **C10**, que poseen sustituyentes como el metilo o más voluminosos que éste tanto en las posiciones *orto* del anillo aromático como en las posiciones α -imina. Su interconversión es lenta en disolución a temperatura ambiente y pueden ser separados parcial o totalmente, como veremos luego.

El segundo grupo es el de los complejos que tienen al menos un sustituyente *orto* cuyo impedimento estérico es intermedio entre un grupo metilo y un átomo hidrógeno, por ejemplo un átomo de cloro (**C11**). Otro ejemplo típico es el de los complejos que presentan funciones grupos β -alquilnaftilo, en los que el grupo benzo condensado presenta un tamaño relativamente pequeño (**C4**). El intercambio de los isómeros es lento en la escala de tiempo de RMN, pero es demasiado rápido para que sea posible aislar alguno de ellos, obteniéndose siempre mezclas en equilibrio al disolver las muestras sólidas.

En el tercer grupo podemos situar a los complejos que exhiben una rotación libre de los grupos arilo a temperatura ambiente. Este es el caso de los complejos **C27** y **C3**, con un átomo de hidrógeno en cualquiera de alfa-carbono de la imina o en uno de las posiciones *orto* de los arilo. En este tipo de moléculas, sin aparentes obstáculos, la libre rotación de los grupos N-arilos es responsable del rápido intercambio entre la configuración *syn* y *anti* a temperatura ambiente. La ausencia de restricción al giro se hace patente en la aparente pérdida del carácter diastereotópico de los grupos metilo

isopropílicos en **C27**, cuyo espectro (Figura 33) muestra una sola resonancia de metilo para 12 H a 1.12 ppm.

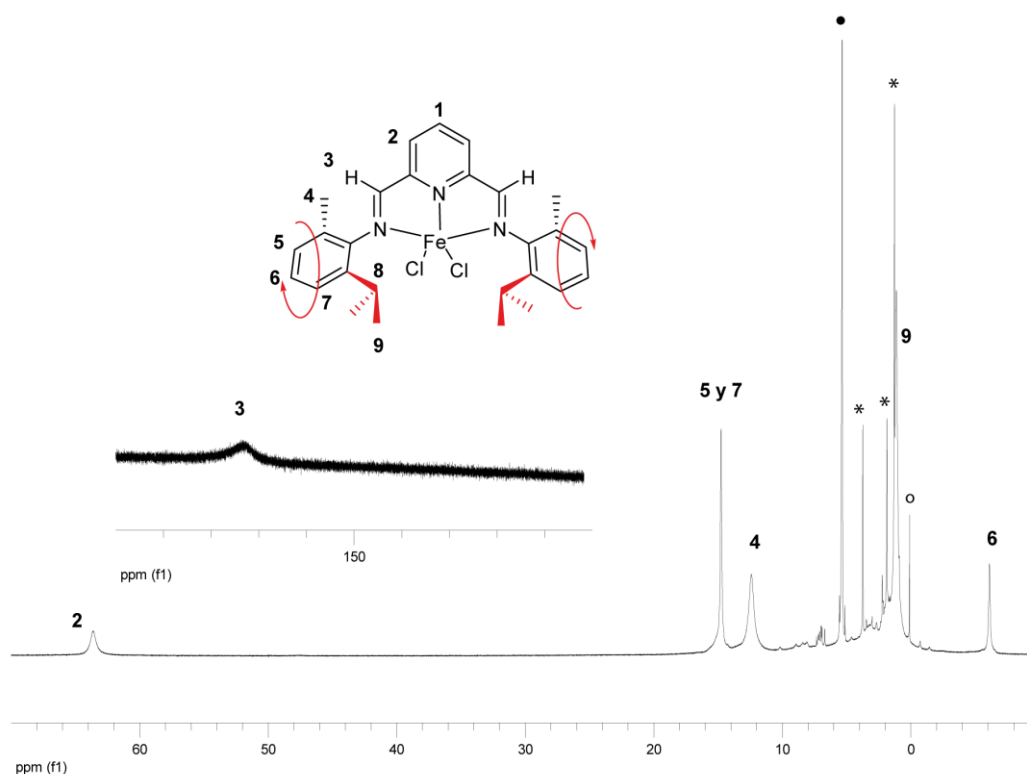


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H del complejo **C27** registrado a la temperatura ambiental. Se indican las señales debidas a impurezas diamagnéticas: *, disolventes; o, grasa; •, señal residual del disolvente deuterado, CD_2Cl_2 .

El compuesto **C3** representa un caso muy especial. Los sustituyentes *orto* de los anillos aromáticos alcanzan aquí la máxima disparidad (un H y un *t*Bu), por lo que no se puede asumir *a priori* que la estabilidad termodinámica de ambos isómeros rotacionales sea pareja, como ocurre en otros casos. En la parte superior de la Figura 34 se muestra el RMN de ^1H de este compuesto, que como se puede ver, no muestra signos que permitan decidir si el compuesto existe como dos isómeros que se intercambian rápidamente o como uno solo, cuya configuración está muy favorecida. Tratando de aclarar este punto, realizó un estudio de RMN de temperatura variable. Por debajo de 263 K se observa un segundo juego de señales que corresponde a un segundo isómero cuya intensidad representa aproximadamente, un 10 % de la especie principal. En la parte inferior de la misma figura se muestra el espectro registrado en el límite de

intercambio lento, a 223 K. A temperaturas comprendidas entre estos dos extremos (no mostradas en la figura), las señales de la especie minoritaria se ensanchan y terminan por resultar inobservables, al tiempo que las señales del isómero principal se vuelven más anchas, comportamiento que es compatible con la existencia de dos isómeros en intercambio rápido. Aunque la influencia del paramagnetismo sobre la anchura de las señales y la baja concentración del isómero minoritario complican el uso de la simulación espectral para deducir las constantes del intercambio, se puede estimar que la barrera de giro ΔG^\ddagger es de aproximadamente 13 kcal·mol⁻¹ en el intervalo de temperatura comprendido 298 y 263 K. El valor de esta barrera indica que, incluso cuando una de las posiciones *orto* queda sin sustituir, el grupo metilo α de la imina impone una barrera pequeña pero detectable a la rotación del grupo arilo.

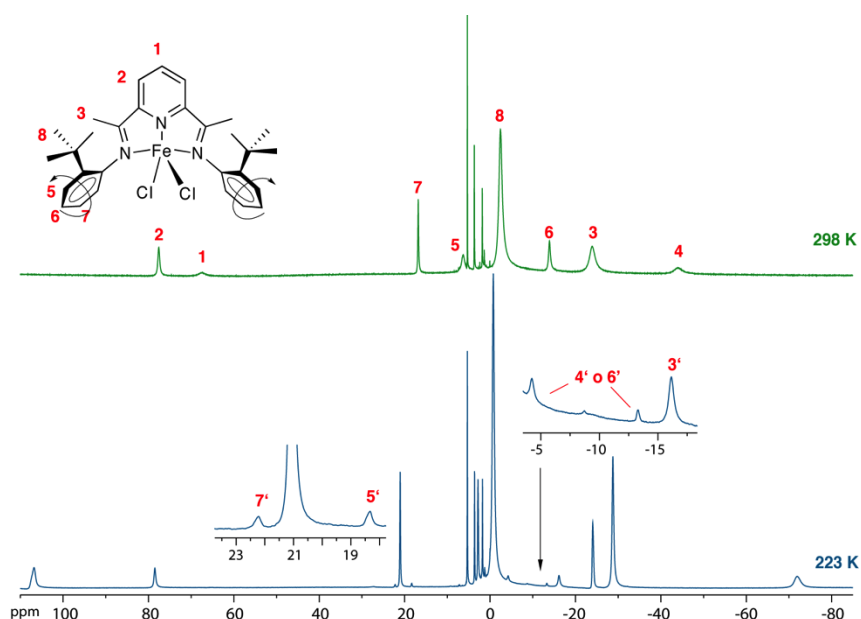
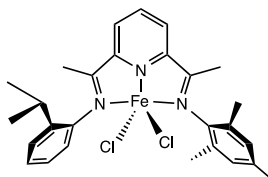


Figura 34. Espectros de RMN de ¹H del compuesto **C3** a 298 y 223 K. En este último se muestra una asignación provisional de las señales de baja intensidad atribuidas al isómero menos favorecido

En este punto, resulta interesante hacer una comparación de las barreras de giro en los complejos **C27** y **C3**. Aunque no hemos realizado un estudio de temperatura variable del complejo **C27**, hay que advertir que la aparente equivalencia de los metilos de isopropilo que se observa en este último implica que la barrera de giro es probablemente menor. En los complejos en los que la rotación se encuentra restringida,

C22 (que, como **C27**, presenta un sustituyente Me en la función imina y una posición *orto* vacante) la separación entre las señales de Me de isopropilo es muy grande, 10.5 ppm. Asumiendo que éstas presentarían una separación similar en el espectro estático de **C27**, la velocidad de intercambio necesaria para alcanzar la coalescencia sería muy alta. De acuerdo con la conocida fórmula⁶⁵ para el intercambio entre dos posiciones igualmente pobladas, a 400 MHz la frecuencia de intercambio sería de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, lo cual implica que la barrera de energía debe estar por debajo de 10 Kcal·mol⁻¹.



C22

Los complejos con un mayor grado de impedimento estérico, como el compuesto **C7**, muestran además un interesante comportamiento debido a su solubilidad. El espectro de ¹H de RMN de disoluciones de **C7** en CD₂Cl₂ recientemente preparadas con el sólido que precipita cuando el complejo se prepara en THF, muestra una especie muy mayoritaria (> 90 %), correspondiendo el resto a una especie minoritaria.. En ocasiones, estas señales minoritarias son prácticamente inexistentes y el espectro corresponde exclusivamente el componente mayoritario. Sin embargo, cuando estas disoluciones se dejan reposar a la temperatura ambiente durante varias horas, o bien se calientan suavemente (40° C), las señales menos intensas crecen a expensas de las otras hasta alcanzar una proporción de 1:1. Esto se ilustra en la Figura 35 (espectros A y B). La rápida evaporación de estas muestras hasta sequedad no restablece la situación inicial, ya que los residuos sólidos mantienen la proporción de isómeros de la disolución. Los datos analíticos y magnéticos que se obtienen para estas mezclas sólidas son idénticos a los de la muestra original, confirmando que las dos especies implicadas son isómeras. Estas observaciones indican que, durante su síntesis, **C7** precipita de manera selectiva como un solo isómero, el cual queda “atrapado” en el estado sólido. En disolución, este isómero se equilibra lentamente con el segundo isómero, y la composición de la mezcla en equilibrio indica que sus estabilidades termodinámicas son similares. La insolubilidad

del producto en el disolvente de reacción (THF) es esencial para generar muestras isoméricamente puras.

Los complejos **C7** y **C29** se comportan de similar manera, ya que ambos se pueden preparar como muestras sólidas que contienen más del 90 % de un solo isómero, usando FeBr_2 o cloruro de hierro hidratado como precursores, y THF como disolvente. Al permitir las disoluciones de estos compuestos en CD_2Cl_2 alcanzar el equilibrio a temperatura ambiente se obtienen también mezclas que contienen dos isómeros en proporción 1:1.

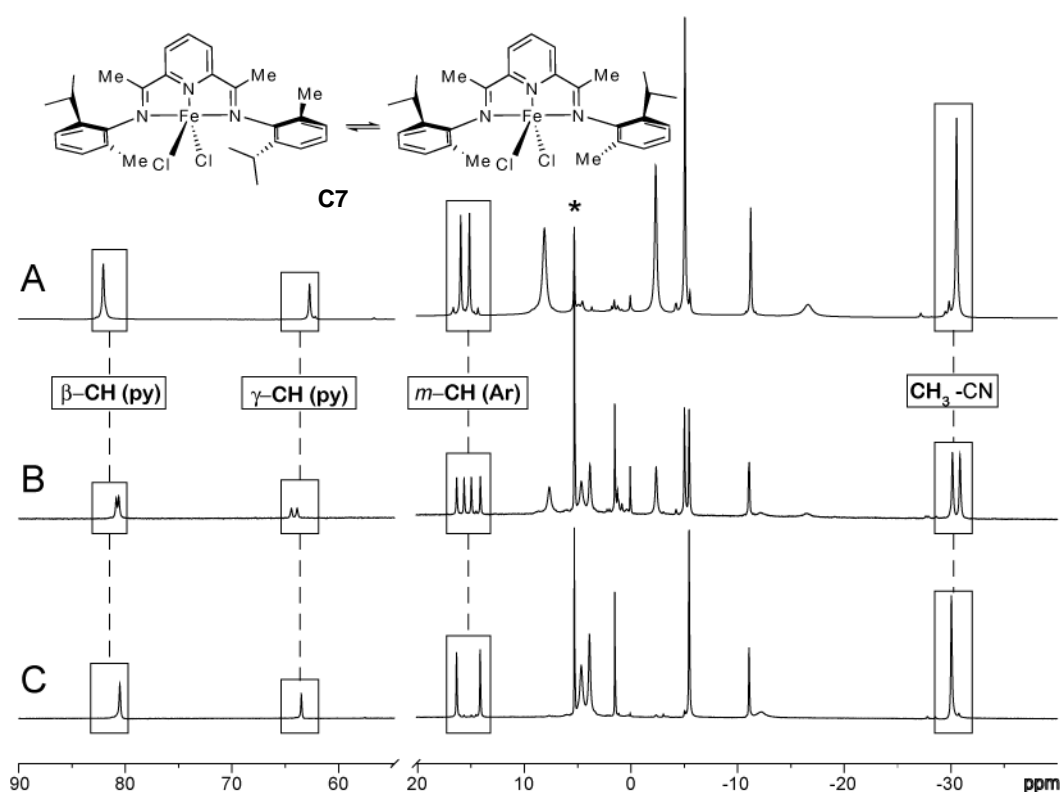


Figura 35. Espectros de RMN de ^1H del compuesto **C7** en CD_2Cl_2 (seleccionadas las señales asignadas); la señal residual de CD_2Cl_2 marcada con un asterisco): A, muestra recién preparada directamente del precipitado obtenido durante la síntesis (**C7a**). B, espectro de la misma muestra, después de 24 h a temperatura ambiente, mostrando una mezcla de isómeros de 1:1. C, muestra recién preparada del material recrystalizado (**C7s**)

En el caso del complejo **C10**, que es más soluble, es necesario sustituir el THF por éter dietílico, y usar el precursor $\text{FeCl}_2(\text{dme})$, más reactivo, en lugar de la simple sal de hierro. El espectro de RMN en CD_2Cl_2 del producto que precipita muestra dos

isómeros en proporción 2.3 : 1. Después de reposar a la temperatura ambiente, la proporción de isómeros cambia gradualmente, alcanzando a invertir su valor. La relación de isómeros en el equilibrio, es 1:4. Esto indica una ligera, pero significativa preferencia termodinámica (aproximadamente de 0.8 Kcal mol⁻¹) por uno de los isómeros, en contraste con lo observado con los complejos anteriores.

A pesar de nuestros esfuerzos, no nos fue posible obtener cristales de calidad de los complejos para realizar estudios de difracción de rayos X. Sin embargo, el espectro de RMN de muestras microcristalinas obtenidas por evaporación lenta de disoluciones de **C7** en CH₂Cl₂ indican la presencia de una sola especie (**C7s**). Resulta interesante destacar que éste no es el mismo isómero que precipita durante la síntesis (**C7a**), sino el se forma durante el proceso de isomerización en disolución (Figura 35). Este comportamiento indica que **C7s** es menos soluble en CH₂Cl₂ y cristaliza selectivamente mientras el lento proceso de intercambio mantiene el equilibrio en disolución. Cuando la mezcla sólida **C7a** + **C7s** se agita en una suspensión con hexano/diclorometano (donde ambos son solo ligeramente solubles), se produce un proceso continuo de disolución-cristalización en el que cambia gradualmente la proporción de isómeros en la fase sólida, hasta que se obtiene esencialmente el isómero puro **C7s** (espectro C, Figura 35). Para confirmar de este razonamiento, y por tanto considerando que la causa de la formación selectiva de **C7a** durante la síntesis sería debida a la diferente solubilidad de los isómeros en THF, agitamos una suspensión de **C7a** + **C7s** en dicho disolvente durante 24 horas y, tal y como cabía esperar, restauramos la composición inicial del sólido (> 90 % **C7a**). Esta propiedad proporciona un conveniente método sencillo y conveniente para rectificar mezclas isoméricas de este compuesto, desplazando su composición a voluntad hacia uno u otro isómero en función del disolvente usado. Este procedimiento puede ser aplicado a los compuestos **C7** y **C29**, con el mismo resultado. La elevada solubilidad de **C10** impidió el proceso de rectificación en THF, pero al agitar una suspensión en hexano/CH₂Cl₂ se observó el cambio de la proporción **C10a/C10s** de una muestra sólida desde 1:4 (valor del equilibrio en disolución) a 1:10.

La disponibilidad de muestras isoméricamente puras o enriquecidas de algunos complejos de FeX₂BIP y la relativa lentitud con la que éstas alcanzan el equilibrio en disolución permite realizar estudios cinéticos. Para ello, hemos seguido por RMN de ¹H, el equilibrado de los isómeros “a” con sus isómeros “s” en CD₂Cl₂ a diferentes

temperaturas. Aplicando el procedimiento descrito en el apartado anterior, se han estudiado las cinéticas de las reacciones de isomerización para los complejos **C7**, **C29**, **C'7** y **C10** a diferentes temperaturas. La Figura 36 es un gráfico colectivo, en el que se representan los términos de la Ecuación de Eyring ($\ln(k/T)$ frente a $1/T$) para las colecciones de datos obtenidas para los cuatro complejos mencionados (**C7**, **C'7**, **C10** y **C29**) y de los ligandos **L7** y **L10**.

Tabla 11: Parámetros de activación para la isomerización de ligandos y complejos.

Comp.	R¹	R²	R³	X	Interv. T (K)	Rel. Equilib.	ΔH^\ddagger Kcal·mol⁻¹	ΔS^\ddagger cal/mol K	$\Delta G^\ddagger_{(298K)}$ Kcal·mol⁻¹
C7	Me	ⁱ Pr	Me	Cl	296 – 326	1:1	25,5(8)	+5(3)	24,0(1)
C29	Me	ⁱ Pr	ⁿ Bu	Cl	296 - 326	1:1	25(3)	+5(10)	23,7(2)
C'7	Me	ⁱ Pr	Me	Br	299 - 326	1:1	46(3)	+69(9)	25,0(2)
C10	Me	^t Bu	Me	Cl	263 - 306	2:8	24(2)	+5(6)	22,3(2)
L7^a	Me	ⁱ Pr	Me	--	298 - 413	1:1	14(2)	-21(4)	20,7(1)
L10	Me	^t Bu	Me	--	288 - 319	1:1	16(2)	-13(7)	20,2(2)

(a) datos k obtenidos por simulación espectral de RMN

Uno de los problemas asociados con los parámetros de activación es que su determinación se encuentra aquejada de considerables errores experimentales. En general se admite que la determinación de valores fiables de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger requiere un intervalo de temperaturas de al menos 50 °C. Desafortunadamente, esto no ha sido posible en la mayor parte de los casos, ya que fuera de un intervalo de 30 °C el proceso de isomerización resulta demasiado lento o demasiado rápido para llevar a cabo un seguimiento directo por RMN, por lo que las cifras de la tabla deben tomarse con precaución. No obstante, los indicadores estadísticos (entre paréntesis, desviaciones estándar en la última cifra decimal) sugieren que pueden ser comparados entre sí para extraer conclusiones cualitativas. Resulta llamativo el hecho de que los valores de ΔG^\ddagger para la isomerización de los complejos no difieren mucho entre sí (se encuentran dentro de un intervalo de 3 Kcal·mol⁻¹). Ello es debido a que, aunque existen diferencias considerables en los factores entrópico y entálpico, éstos se compensan parcialmente.

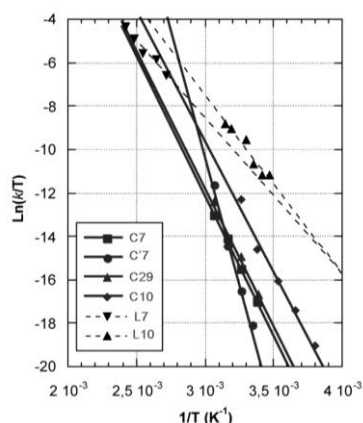


Figura 36. Gráfico de Eyring para la isomerización de los complejos **C7**, **C29**, **C'7**, **C10** y el ligando **L7** y **L10**

El valor de ΔH^\ddagger , que se asocia con el concepto clásico de barrera de energía de Arrhenius ($E_a = \Delta H^\ddagger + RT$), es apreciablemente menor para los ligandos libres que para los complejos (las rectas correspondientes son casi paralelas en el gráfico de Eyring), lo cual indica que barrera de energía "intrínseca" (es decir, sin tener en cuenta el efecto de la entropía), es menor para estos últimos. La sustitución de los ligandos cloro por bromo conducen a un aumento apreciable (de $1 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) en la barrera de isomerización. Las diferencias que se observan en la entropía de activación se relacionan con diferencias en el mecanismo que implica el proceso de giro de los anillos. Resulta llamativo el valor negativo de la entropía de activación del **L7**. Sin embargo, en la bibliografía se encuentran con frecuencia valores de ΔS^\ddagger negativos de magnitud comparable asociados en procesos de rotación que involucran moléculas rígidas,⁶⁶ que se pueden explicar por la restricción de algunos modos normales de vibración a medida que la molécula se aproxima a un estado de transición relativamente impedido.⁶⁷

[II.4.] Asignación de la estructura a los isómeros.

Hasta aquí hemos usado la terminología usada “a/s” para diferenciar los isómeros de los complejos refiriéndonos solubilidad y nos hemos abstenido de hacer suposiciones sobre sus configuraciones reales, ya que los espectros de RMN no ofrecen información directa a este respecto. No obstante parece razonable asumir que hay una relación entre la solubilidad y la estructura de los isómeros, especialmente para los complejos cuyo comportamiento se asemeja más como el **C7**, **C'7** y **C29**. En apoyo de estas suposición, se puede alegar que, con frecuencia los complejos $[\text{FeX}_2(\text{BIP})]$ susceptibles de presentar isomería *syn/anti* cristalizan en una misma configuración. Por ejemplo, las estructuras cristalinas de los complejos que contienen los grupos 2-Me, 2- CF_3 y 2-Ph siempre se obtienen con la configuración *syn*,^{9, 7, 68} mientras que otros con grandes grupos arílicos en la posición meta son propensos a cristalizar como isómeros *anti*.³⁹ Como se ha comentado antes, no nos ha sido posible obtener cristales de calidad de ninguno de los complejos que se interconvierten con mayor lentitud de este tipo de complejos. Si esto hubiese sido posible, habríamos podido establecer de manera inmediata la identidad de los isómeros. Brookhart y Small han descrito la estructura de un complejo que resulta de la oxidación accidental del complejo **C7**, en la cual el ligando **L7** adopta también una estructura *syn* (Figura 37)^{Error! Marcador no definido.}. Desafortunadamente, esta estructura no proporciona ningún indicio para resolver el problema, porque no se dispone de datos de RMN sobre la posible isomería de este compuesto.

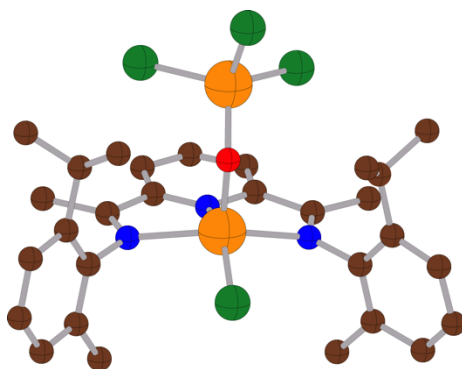
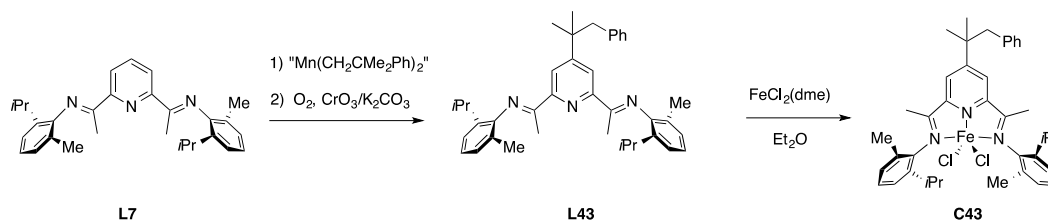


Figura 37. Estructura cristalina del complejo binuclear $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{L7})(\mu\text{-OH})\text{FeCl}_3]$ ^{Error! Marcador no definido.}, mostrando el ligando **L7** en configuración *syn*.

En este punto podemos considerar que, en principio, podría ser posible diferenciar las configuraciones *syn* y *anti* por su diferente grado de simetría. La introducción de una fuente de asimetría en la molécula del complejo, o en su entorno, permitiría diferenciar los espectros de RMN del diastereoisómero *anti*, constituido por una mezcla racémica de enantiómeros, del *syn*, que es una forma *meso*, y por tanto aquiral. En el presente trabajo se han realizado varios intentos encaminados en esta dirección, como medir el espectro de RMN del complejo **C7** en un disolvente quiral (S-(-)-lactato de metilo), o convertir el átomo central en un tercer centro de quiralidad por medio de la sustitución selectiva de uno de los ligandos cloruro por piridina. Sin embargo, estos experimentos no proporcionaron indicios claros de la resolución del espectro de uno de los isómeros, por lo que adoptamos una estrategia ligeramente distinta.

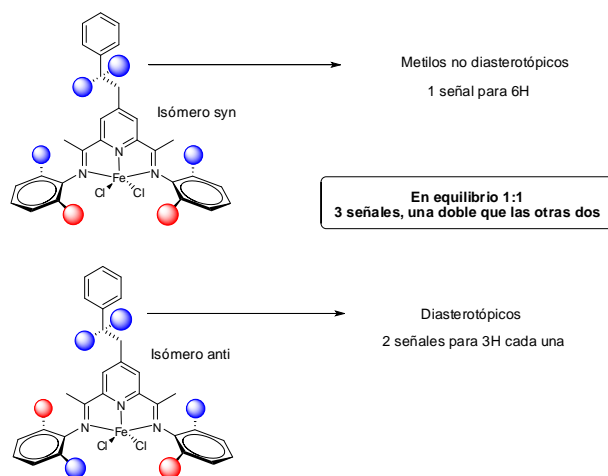
La introducción de un sustituyente proquiral en una posición de la molécula alejada del centro metálico puede permitir distinguir el isómero asimétrico sin perturbar de manera significativa la estructura del complejo. En el apartado [I.2.1] comentamos la escasa influencia que produce en las propiedades catalíticas y espectroscópicas la introducción de grupos alquílicos en la posición 4 del anillo de piridina del ligando. Por tanto, podemos esperar que esta sustitución tampoco tenga efecto sobre en la preferencia conformacional de los sustituyentes arílicos. Con este objetivo, preparamos el ligando **L43**, que contiene un grupo neofilo en el anillo de piridina, siguiendo el procedimiento de transferencia de grupos alquilo que se ha expuesto con anterioridad, y a continuación preparamos el correspondiente complejo con FeCl_2 (Esquema 27).



Esquema 27: Síntesis de C43

En virtud del carácter proquiral del grupo CMe_2Ph , los grupos metilo adquieren carácter diastereotópico al enlazarse al diastereoisómero quiral *anti*, pero mantienen su

equivalencia en el *syn* (esquema 28). Es decir, los grupos metilo y los átomos de hidrógeno metilénicos son químicamente equivalentes en el isómero simétrico *syn*, pero se vuelven no-equivalentes en el *anti*.



Esquema 28

El complejo **C43** es considerablemente más soluble que sus congéneres no sustituidos en el anillo de piridina, y no precipita directamente del medio de reacción. Las muestras obtenidas al concentrar directamente la muestra presentan, como era de esperar, una mezcla equimolar de isómeros. No obstante, una recrystalización cuidadosa desde una mezcla CH_2Cl_2 / hexano permitió aislar una mezcla enriquecida en uno de los isómeros (proporción 9:1). La mayor parte de las señales del espectro en la muestra purificada de **C43** se pueden asignar de manera inmediata por comparación con las correspondientes al complejo no sustituido, **C7**. Siguiendo la norma establecida para otros compuestos, el isómero mayoritario (es decir, el menos soluble en esta mezcla de disolventes) es **C43s**, y el minoritario, **C43a**. La comparación de los espectros de RMN de ambos isómeros con los correspondientes al complejo no sustituido (**C7**) permite establecer analogías en las diferencias de desplazamientos químicos en las parejas de isómeros. Así, siempre que se resuelven las parejas de señales para ambas parejas, se observa que la disposición a campo más bajo o más alto es cualitativamente la misma. Por ejemplo, las señales que aparecen a campo más bajo y más alto en ambos espectros corresponden a los átomos de hidrógeno 3,3' de la piridina y al metilo α de la imina respectivamente. El fenómeno de la isomería hace que se resuelven las señales en parejas: **C7** a 81.29 (isómero **a**), 81.04 (isómero **s**); -29.87 (**a**), -29.17 (**s**); **C43**, 83.18

(a), 82.91 (s); -18.01 (a), -17.48 (s). La diferencia más significativa que se puede apreciar entre los espectros de **C43s** y **C43a** es la presencia en el primero de una señal intensidad 6H a 2.98 ppm, la cual se resuelve en un par de señales de intensidad 3H situadas a 3.09 y 2.64 ppm en el de **C43a**. Estas señales no tienen correlato en los espectros de **C7**, y por tanto pueden ser asignadas con seguridad al grupo CMe_2 del grupo neofilo. Como se puede observar en la Figura 38, cuando la mezcla evoluciona hasta alcanzar el equilibrio (calentando la muestra a 40 °C durante 2 h), la señal de 6 H del complejo **C43s** disminuye de intensidad, mientras que las dos señales de 3 H de **C43a** la ganan. La observación de que el grupo CMe_2 se escinde en **C43a** implica que este complejo carece de plano de simetría, y por tanto corresponde al diastereómero no simétrico, el *anti*, mientras que **C43s** será, por la razón contraria, el *syn*. Por otro lado, la correlación observada entre los espectros de **C43** y **C7** confirma que los efectos de solubilidad son los mismos en ambos complejos, y así, el isómero cristaliza de la mezcla CH_2Cl_2 /hexano, **C7s**, será también el que presenta la conformación *syn*

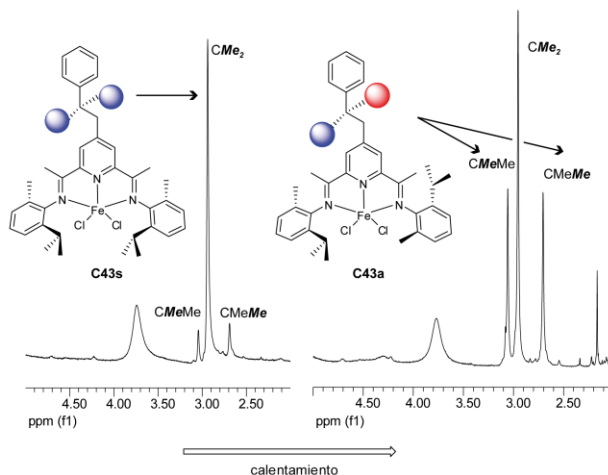


Figura 38: Ampliación del espectro de 1H de RMN de **C43** en 400 MHz mostrando las señales de los metilos del neofilo: (A) de un disolución recién preparada de una muestra enriquecida en **C43s** en CD_2Cl_2 y (B) la misma muestra después de calentar a 40 °C durante 2 h.

Resulta razonable hacer extensiva la conclusión anterior a los demás complejos que contienen sustituyentes Me e *i*-Pr, pero no parece seguro que se pueda mantener para los complejos que presentan grupos sustituyentes *t*-Bu, como **C10**. Como se recordará, los espectros de RMN de este complejo indican que, al alcanzar el equilibrio químico, uno de los isómeros se encuentra en una concentración aproximadamente 4

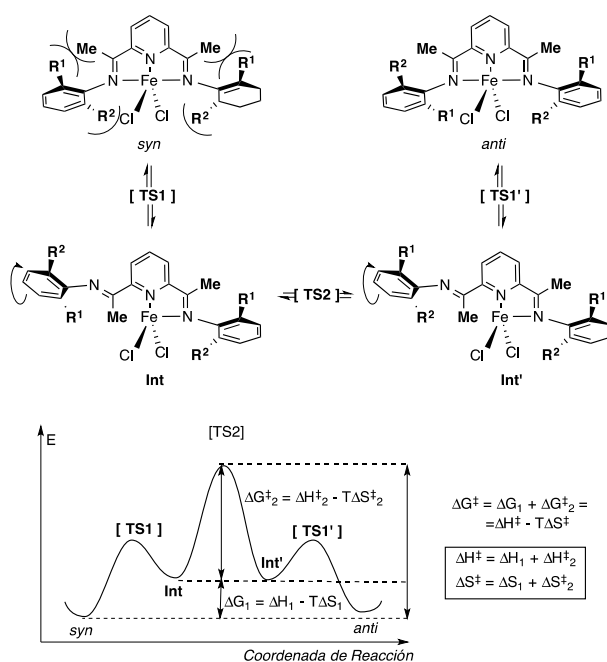
veces superior a la del otro. Aunque la identidad de estos podría asignarse con ayuda del método anterior, esto no ha sido posible debido a la menor accesibilidad del ligando **L10**, cuya síntesis resulta particularmente laboriosa. Sin embargo, como se verá más adelante, estudios teóricos de energía relativa para las configuraciones *syn* y *anti* sugieren que las anteriores relaciones se mantienen para **C10**.

[II.5.] Mecanismo del proceso de giro

El proceso de isomerización de los atropoisómeros que se detecta en los complejos de Fe(II) plantea algunas cuestiones interesantes respecto a su mecanismo, que discutiremos a continuación. Asumiendo que la isomerización es causada por la rotación de los anillos aromáticos próximos a la función imina, la barrera de energía para la interconversión de los isómeros se origina en el encuentro del grupo α -imino con los orto sustituyentes en la ruta de rotación. Como hemos mencionado al referirnos a la rotación en los ligandos libres, la magnitud de la barrera de rotación quedará determinada por los sustituyentes que presenten menor impedimento. Por tanto, las restricciones a la rotación desaparecen en los complejos bis(formaldimino)piridina (α -imina = H), mientras que en los complejos que contienen un grupo α -Me en la función imina, la barrera de rotación es determinada en gran medida por el tamaño del más pequeño de los orto sustituyentes de los grupos N-arilo. Por esta razón, la barrera de energía es muy similar en todos los complejos que presentan al menos un grupo α -metilo, con independencia del tamaño del mayor de los grupos *orto*. La barrera de energía no aumenta apreciablemente para el compuesto **C29**, que posee sustituyentes *n*-Bu en las posiciones α -imino. Esto indica que el impedimento estérico planteado por el alquilo primario no es mucho mayor que la de un metilo.

La interconversión de los isómeros *syn* y *anti* de $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ a temperatura ambiente resulta sorprendente si se compara su estructura molecular rígida con la de aquellos compuestos orgánicos que dan lugar a atropoisómeros muy estables, tales como los derivados de binaftilos.⁶⁹ A pesar de la estructura aparentemente rígida de los complejos, los datos de la tabla 11 muestran que la coordinación aumenta la barrera de rotación en sólo $1\text{-}5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ respecto a los ligandos libres, **L7** o **L10**. Esto sugiere que la rotación de un grupo arilo está precedida por la disociación del correspondiente enlace dativo Fe-N(imino). Este mecanismo de isomerización disociativo se muestra en

el esquema 29, mostrado en un perfil cualitativo de energía. Asumiendo que el paso disociativo de Fe-N es relativamente rápido, y que el ritmo de la inversión de la configuración está determinada por la rotación del fragmento arílico, el total de la barrera de energía, ΔG^\ddagger , se descompone en dos términos: la energía requerida para dissociar el enlace Fe-N, ΔG_1 , y la energía de activación para el paso de rotación, ΔG_2^\ddagger . El segundo término es parecido para **C7**, **C'7** y **C10**, y también para **C20**, teniendo en cuenta las semejanzas de los valores experimentales de ΔG^\ddagger .



Esquema 29

Ya que la rotación del grupo arilo tiene lugar en el brazo imino libre del intermedio tetracoordinado, no se espera que el término ΔG_2^\ddagger que difiera sustancialmente del valor de barrera de energía de isomerización para los ligandos libres **L7** o **L10**, es decir de 20 – 21 Kcal mol⁻¹. Por tanto, la energía de disociación Fe-N (ΔG_1) se puede estimar como la diferencia entre el valor de la barrera de rotación de los complejos y el valor de la misma rotación en los ligandos libres, que vale entre 1 y 5 kcal·mol⁻¹. El valor de ΔG_1 para **C10** sería el menor (aproximadamente 1 Kcal·mol⁻¹). Una posible

explicación para este hecho, es que la disociación de la imina se ve favorecida por la liberación de la tensión que introducen los voluminosos sustituyentes t-Bu.

Para un proceso que envuelve un paso disociativo, podría parecer algo sorprendente que sólo un complejo (**C'7**) tenga una entropía de activación positiva, mientras que para el resto de los complejos estudiados (**C7**, **C29** y **C10**) está cercana al cero. En contraste, las entropías de activación son negativas para los ligandos libres. En la bibliografía se han asociado los valores negativos de ΔS^\ddagger a la rotación de fragmentos moleculares rígidos,⁶⁶ lo cual ha sido explicado como resultado de la restricción de algún modo vibracional a medida que la molécula se aproxima al estado de transición.⁶⁷ Por otra parte, del mismo modo que ocurre con las energías libres de activación, las entropías de activación se componen del término correspondiente a la entropía termodinámica del paso disociativo (ΔS_1) y del parámetro de activación vinculado al paso de transición de rotación (ΔS_2^\ddagger). Asumiendo que ΔS_2^\ddagger es negativo (ya que debe ser aproximadamente el mismo que para los ligandos libres), su suma con el término positivo ΔS_1 , tiende a cancelarse, resultando en los pequeños valores de la entropía de activación globales en valor absoluto para **C7**, **C29** y **C10**.

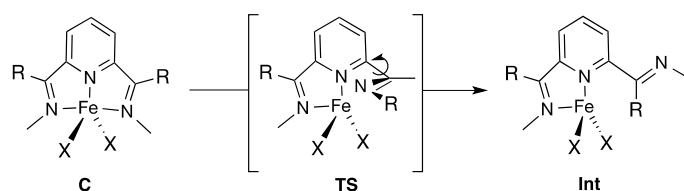
En el Gráfico de Eyring (Figura 33), los datos correspondientes al derivado bromado **C'7** destacan respecto a los demás complejos. La isomerización de este complejo se caracteriza porque tanto la entalpía como la entropía de activación son significativamente mayores que los de los otros complejos, aunque en el intervalo de temperaturas estudiados ambos términos se cancelan parcialmente, resultando un valor similar de ΔG^\ddagger que no difiere mucho del de los demás. La aparente compensación de la entropía y entalpía podría deberse al hecho de que los dos parámetros no se derivan independientemente de los datos experimentales, hecho observado frecuentemente en estudios cinéticos.⁷⁰ A pesar de esto, la buena correlación de los datos experimentales apoya que las diferencias observadas constituyen un hecho real, y no un artefacto matemático. Estas podrían ser atribuidas al diferente balance energético entre los pasos consecutivos de disociación y rotación. Así, si la disociación del enlace Fe-N fuera más difícil, la contribución los parámetros termodinámicos asociados a la disociación de la imina sería mayor en comparación con el resto de los complejos. El efecto sería un aumento tanto de la entalpía (la disociación del enlace es netamente endotérmica), como de la entropía (recuérdese que la entropía del proceso de disociación es positiva). Una posible explicación para esto sería la desestabilización del intermedio tetracoordinado

por el mayor tamaño de los ligandos Br, como sugieren los análisis computacionales que se describen en la próxima sección.

[II.6.] Modelos computacionales de la isomería syn-anti.

Con el objetivo de conocer más sobre el mecanismo de isomerización y al mismo tiempo, proporcionar apoyo adicional a nuestras ideas, se han realizado cálculos DFT en modelos moleculares de complejos BIP de Fe(II), usando el híbrido funcional B3LYP. Los cálculos fueron realizados de manera independiente por el Dr. Diego del Río y el Dr. J. Cámpora, y por tanto no forma parte del presente trabajo. No obstante, se ha considerado oportuno incluir aquí un resumen de sus principales conclusiones con objeto de ofrecer una visión completa de la investigación.

En primer lugar, se ha abordado la viabilidad del paso disociativo que, según nuestra propuesta, facilita la rotación de los sustituyentes aromáticos. Para ello, se ha investigado el modelo simplificado que se muestra en el Esquema 30, con el fin de estudiar la influencia del sustituyente de la α -imina (R) y el halógeno enlazado al hierro (X)



Esquema 30

Tabla 12. Parámetros más relevantes calculados para la disociación del enlace Fe-N

R	X	Giro ^a (°)		Energía ^b (Kcal mol ⁻¹)	
		TS	Int	TS	Int
H	Cl	86.3	180.0	10.2	0.6
Me	Cl	92.8	149.9	7.1	4.9
Me	Br	90.1	149.1	8.3	6.3

a) ángulo diedro N_{py}-C-C=N_{im}. b) Relativo to VI

Los cálculos muestran que las energías de disociación del enlace Fe-N están comprendidas entre 0.6 y 6.3 Kcal·mol⁻¹. Esto está de acuerdo con el intervalo de 1 a 5 Kcal·mol⁻¹ que se observa en el sistema experimental. Cuando R=H, el grupo imina disociado llega a ser coplanar con el anillo heterocíclico, siendo el intermedio tetracoordinado casi igual de estable que el complejo pentacoordinado. Sin embargo, cuando R=CH₃ el impedimento estérico del α-metilo impide que esto ocurra, incrementando la energía del intermedio tetracoordinado relativa al complejo inicial. Este incremento no es demasiado grande, pero es importante para X=Br. Esto proporciona un apoyo adicional a nuestra explicación del valor positivo de ΔS[‡] del complejo **C'7**. Cabe señalar que el cálculo puede estar sobreestimado para la energía de disociación de Fe-N, ya que el cambio del sustituyente arílico por un grupo metilo hace que la imina sea mejor ligando que en el sistema real.

En los cálculos, el estado de transición corresponde a una disposición aproximada ortogonal del brazo de la imina libre con respecto al ligando plano. Para R=Me, su energía es de 7-8 Kcal·mol⁻¹, claramente menor que los ΔG[‡] determinado experimentalmente, lo que confirma que el paso disociativo es rápido en relación a la rotación de los grupos arilos. Sin embargo, para R=H, la barrera de disociación Fe-N es del mismo orden o ligeramente superior que el valor de la rotación fácil del arilo. Esto sugiere que para esos complejos, la isomerización podría tener lugar sin un paso disociativo.

A continuación, se han optimizado las estructuras de los tres modelos moleculares con los sustituyentes reales en sus configuraciones *syn* y *anti*. Los modelos **A** y **B** reproducen la estructura de los complejos **C7** y **C3**, mientras que el modelo **C** es análogo a **C10** pero sin el sustituyente p-^tBu en el anillo arílico. Las geometrías de las seis moléculas se muestran en la Figura 39 y la Tabla 13 muestra las energías relativas calculadas para los isómeros junto con los datos obtenidos de los estudios de RMN en disolución. En general, los cálculos muestran que el átomo de hierro favorece el entorno de coordinación piramidal cuadrado sobre el bipiramidal trigonal, como se suele observar en la mayor parte de este tipo de complejos. Aunque las diferencias de energía entre las configuraciones *syn* y *anti* están en el límite de la precisión del cálculo, la tendencia experimental está bien reproducida por los cálculos teóricos. Muestra estabilidades muy próximas para el par isomérico **A** (el que describe a **C7**), y diferencias mayores para los

isómeros de **B** (**C3**) y **C** (**C10**). En los últimos dos casos, el balance energético favorece la configuración *syn*, sobre todo para **C**, donde la diferencia de tamaño de los *orto* sustituyentes (H y ^tBu) es mayor. En este caso, las estructuras *syn* y *anti* tienen importantes diferencias, las cuales se pueden apreciar en la Figura 39. El isómero *syn* acomoda el centro metálico en el entorno de coordinación de una pirámide cuadrada, permitiendo al átomo de Cl apical residir en el lado menos impedido del complejo. Esto no es posible en la configuración *anti*, que lleva un grupo ^tBu voluminoso en cada lado de la molécula, forzando al centro metálico a convertirse en una bipirámide trigonal con objeto de minimizar las interacciones estéricas desfavorables con los ligandos haluros.

Los mismos efectos estéricos probablemente juegan un papel similar en la desestabilización del isómero *anti* de **B**. Así, los cálculos sugieren que para **C3** y **C10**, el isómero *syn* debe ser el preferido en disolución. Recordando los resultados experimentales para **C3**, este resultado apoya que **C3s**, siendo el isómero más estable en disolución, tiene la configuración *syn*, siguiendo la misma tendencia que **C7**, **C7'** y **C29**.

Tabla 13: Diferencias de energías calculadas y experimentales de los modelos calculados y de los complejos.

Modelo	Orto-Sustituyentes	$\Delta E_{(anti \rightarrow syn)}$ (Kcal·mol ⁻¹) ^a	Complejo	K_{eq} ^b (obs.)	ΔG_{exp} (Kcal·mol ⁻¹) ^d
A	Me, <i>i</i> Pr	+0.33	C7	1.0	0.00
B	Me, ^t Bu,	-0.61	C10	4.0	-0.82
C	H, ^t Bu	-2.84	C3	10.0 ^c	-1.02

a) Los valores negativos indican que el isómero más estable es el *syn*.

b) $K_{eq} = [\text{Isom. mayor.}]/[\text{Isom. minor.}]$. c) a 223 K. d) calculada desde K_{eq}

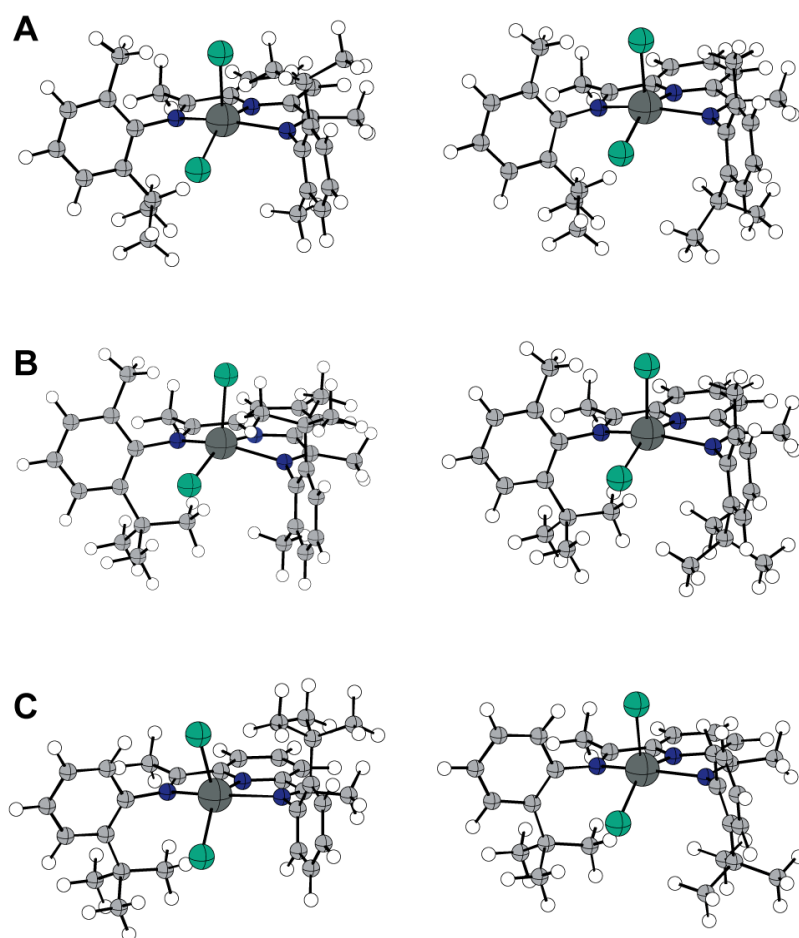


Figura 39. Estructuras optimizadas para los tres modelos moleculares mostrando diferentes sustituyentes en las posiciones orto de los grupos arilos: **A**, i-Pr y Me; **B**, t-Bu y Me, y **C**, t-Bu y H. El isómero syn se muestra a la derecha y el anti a la izquierda.

[II.7.] Experimentos de polimerización de propileno

El principal efecto que se puede esperar de la diferente configuración de los isómeros, es el que se produzca en la estereoquímica de la polimerización del propeno. Brookhart y Small estudiaron la polimerización de propeno catalizada por complejos de hierro con ligandos BIP a baja temperatura (-20 °C), y encontraron que, por lo general este tipo de catalizadores origina un polipropileno predominantemente isotáctico con un contenido de pentadas $[m]^4$ comprendido entre el 55 y el 67 %. Error! Marcador no definido. La isotacticidad del polímero se atribuyó a un mecanismo de control por el final de cadena. En el caso los complejos que presentan sustitución no simétrica cabría esperar cierta capacidad por parte del el isómero quiral *anti* (en realidad una mezcla racémica de dos enantiómeros quirales) para inducir estereoselectividad en el proceso de polimerización, que no se encontraría en el isómero aquiral *syn*. El razonamiento que lleva a esta propuesta se fundamenta en que el ligando quiral podría ejercer un mecanismo de estereocontrol por centro enantiomórfico. En la Figura 40 se representa de manera esquemática el efecto de los sustituyentes aromáticos sobre la coordinación del monómero, que define la estereoquímica con que tiene lugar la inserción. Como se puede ver, en la conformación *syn* la coordinación puede ocurrir indiferentemente por ambas caras del complejo, pero la disposición de los sustituyentes favorece siempre la misma geometría por lo que el polímero resultante es isotáctico. En la configuración *anti*, la aproximación del ligando es más favorable por una sola de las caras, la que se encuentra menos impedida, pero aquí ambas posibles orientaciones del ligando son igualmente probables, por lo que el ligando no ejerce efecto alguno sobre la estereoquímica de la inserción, y el polímero resultante será atáctico. Conviene mencionar que, entre otros catalizadores, Brookhart y Small investigaron el complejo **C7**, y encontraron que este produce un polipropileno ligeramente más isotáctico que los demás. Sin embargo, estos autores desconocían el fenómeno de isomería que se da en **C7**, al cual asignaron la configuración aquiral *syn* sobre la base de la anteriormente mencionada estructura cristalina del complejo $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{L7})(\mu\text{-Cl})(\text{FeCl}_3)]$, véase figura 37. Por esta razón, no dieron importancia al comportamiento de este catalizador, y concluyeron que los sustituyentes aromáticos no influyen en la estereoselectividad del proceso de polimerización.

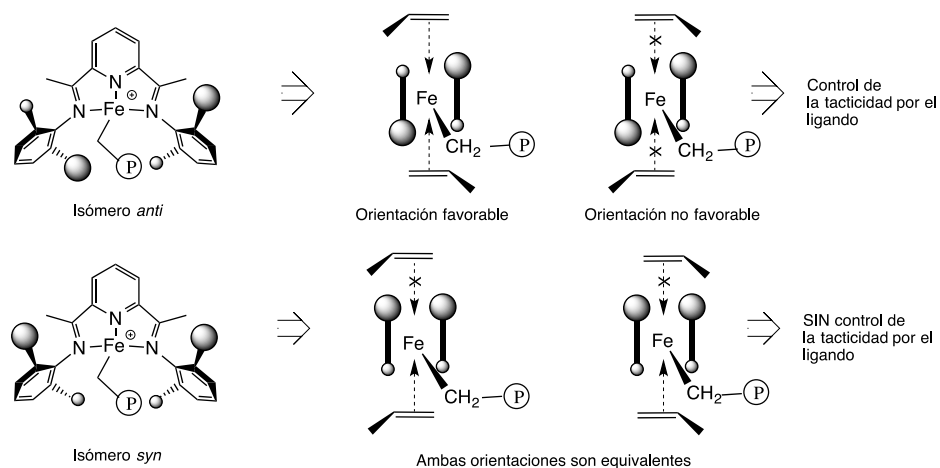


Figura 40. Efecto de los sustituyentes *orto* sobre la orientación del monómero. Las figuras de la derecha representan de manera esquemática la configuración del ligando, visto desde un punto situado en el plano del ligando BIP, en el mismo lado en el que se enlaza la cadena polimérica. Las esferas grande y pequeña representan los grupos isopropilo y metilo, respectivamente, y el trazo grueso simboliza a los anillos aromáticos.

La posibilidad de disponer de muestras prácticamente puras del complejo **C7** en sus formas **C7s** y **C7a** nos animó a investigar la polimerización de propeno con cada uno de estos isómeros. Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio Büchi enfriado con un baño a -10 °C. Se monitorizó la temperatura interna del reactor para que no subiera por encima de -5 °C. A esta temperatura, podemos deducir a partir de la extrapolación de los parámetros cinéticos que la interconversión entre los dos isómeros es insignificante. Por lo tanto podemos asumir de forma razonable que la catálisis es estereoquímicamente estable bajo estas condiciones de reacción. Los resultados proporcionaron por primera vez evidencias de competencia entre dos posibles mecanismos en dicha reacción de polimerización, el mecanismo de control por la cadena, y el control por centro enantiomórfico.

Tabla 14 . Datos de polimerización de propeno para los catalizadores **meso** y **rac**^a

Exp.	Catalizador ^b	Actividad ^c	$M_w \times 10^{-3}$	M_n/M_w	% m^4	% $mmrr$	% $mmrm$	$mmrm/mmrr$
1	C7s	118	10.6	1.6	51.5	4.2	18.6	4.47
2		83	4.8	2.0	52.6	4.2	17.9	4.26
3		77	8.3	1.4	53.9	4.0	17.0	4.22
4		86	7.4	1.9	53.2	4.2	16.3	3.88
Av		91	7.8	1.6	52.8	4.2	17.5	4.21
5	C7a	355	7.5	1.6	60.8	3.7	10.8	2.93
6		367	7.6	1.4	66.7	3.3	9.8	3.01
7		357	7.0	1.7	61.6	3.8	9.1	2.39
8		251	8.4	1.5	64.3	3.7	9.2	2.49
9		354	11.0	1.1	63.0	4.3	10.9	2.51
Av		337	8.3	1.5	63.3	3.8	10.0	2.65

a) Condiciones de reacción: Disolvente, tolueno, 100 mL, -6 °C, 2.3 bar, 40 – 60 min.

b) Catalizador, 7.2 μ mol, co-catalyst, MMAO, Al/Fe = 1000. c) actividad, Kg PP / mol Fe · h · bar.

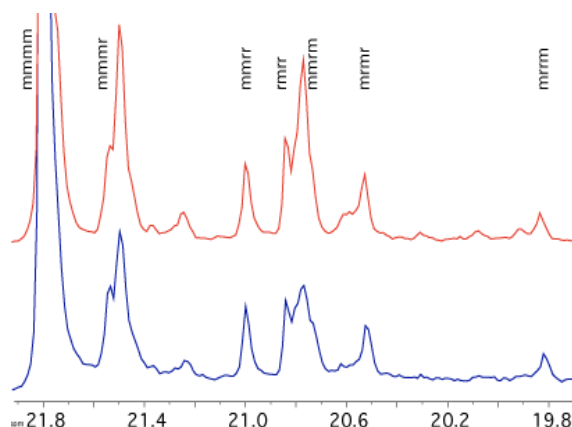


Figura 41: Comparativa de espectros de ^{13}C de RMN de polímeros obtenidos de las formas diastereoisoméricas meso (B) y rac (A)

Mecanismo de estereoselección	Estereorrorros	Pentadas en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
Contol por final de cadena	$m \ m \ m \ r \ m \ m \ m$ 	$mmmr + mrrm$
Contol por centro enantiomórfico	$m \ m \ r \ r \ m \ m \ m$ 	$mmrr + mrrm + rrrm$ $(= 2 \ mmrr + mrrm)$

Figura 42. Estereorrorros característicos de los mecanismos de estereocontrol, y su firma característica en el espectro de RMN de ^{13}C del polímero.

Los polímeros fueron caracterizados por GPC y su estereoquímica se estableció por análisis de péntadas de las señales del grupo metilo en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 41). Los datos de caracterización de los polímeros y los valores de actividad catalítica se muestran en la tabla 14. Como se puede ver, los experimentos exhiben una excelente reproducibilidad, y en ellos se distinguen diferencias significativas a varios niveles. La forma quiral **C7a** es casi 3 veces más activa que la forma *meso*, y produce un polipropileno ligeramente más pesado que el **C7s**. Tanto el polímero procedente del isómero **C7a**, como del **C7s**, son predominantemente isotácticos, con un contenido no detectable de pentadas *rrrr* sindiotácticas. El alto contenido isotáctico (>50%) del polímero producido por el diastereoisómero *meso* aquiral indica que, como concluyeron Brookhart y Small, la mayor parte de la estereoselectividad procede del mecanismo de control isoespecífico de final de cadena (*chain-end control*).^{57b}

La huella característica del mecanismo de control por el final de cadena es la presencia de resonancias de aproximadamente igual intensidad debidas a las péntadas *mmmr* y *mrrm*, que se originan cuando el catalizador comete un estereoerror y se invierte la estereoselectividad del centro activo, originando bloques con configuración alternante, como se muestra en la Figura 42. Como se muestra en la misma figura, el mecanismo de esterocontrol por el ligando (*enantiomorphic site control*) produce una huella diferente que se caracteriza por las péntadas *mmrr* y *mrrm*, con intensidades relativas 1:2. Estas péntadas indican que, una vez se comete un estereoerror, el centro activo favorece la recuperación de la estereoquímica original. El mayor contenido isotáctico del polipropileno producido por **C7a** respecto al de **C7s** es debido a la disminución de las secuencias *mmrr* y *mrrm*, en relación con el resto de las péntadas, mientras que las *mmrr* y *mmrr* (relación de intensidad aprox. 2:1) decrecen solo ligeramente. Esto confirma que en el primer caso concurren los dos mecanismos de estereocontrol, mientras que en el segundo solo opera el control por fin de cadena. Para **C7a**, la importancia relativa de los estereoerrores “autocorregidos” (es decir, característicos del control por el centro activo) respecto a los “persistentes” (típicos del control por el final de cadena), estimados a partir de la relación $[mrrm] / [mmrr]$ es aproximadamente el doble que para **C7s**. Los resultados anteriores demuestran que la configuración espacial de los sustituyentes aromáticos en los complejos de hierro con ligandos BIP sustituido de manera no simétrica permite inducir un cierto grado de estereoselectividad en la polimerización del propeno. En estos catalizadores, los mecanismos de estereocontrol a través del final de cadena y por el centro activo suman sus efectos, lo cual explica que el catalizador **C7** produzca un mayor grado de isotacticidad, incluso si no se han separado previamente los diastereoisómeros, tal como observaron Brookhart y Small. La operación simultánea de los dos mecanismos de estereoselección ha sido observada previamente en sistemas metalocénico, y conduce a polipropilenos cuyos espectros de RMN son muy parecidos a los que produce **C7**.⁷¹

BIBLIOGRAFÍA DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ¹ Blake, A. J.; Lavery, A. J.; Hyde, T. I.; Schroeder, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 965.
- ² Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Piironen, U.; Lehmus, P.; Repo, T.; Leskela, M. J. *Organomet. Chem.* **2002**, 648; 55.
- ³ Babik, S. T.; Fink, G.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 209.
- ⁴ Small, B. L.; Brookhart, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.
- ⁵ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J. *Chem. Commun.* **1998**; 849.
- ⁶ Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, Andrew J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2221.
- ⁷ Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stroemberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728.
- ⁸ Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 222, 9.
- ⁹ Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules*, **1999**, 32, 2120.
- ¹⁰ Schmidt, R.; Welch, M. B.; Palackal, S. J.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 179, 155.
- ¹¹ Z. Ma, Z.; Wang, H.; Qiu, J.; Xu, D.; Hu, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1280.
- ¹² Kolb, P.; Demuth, D.; Newsam, J. M.; Smith, M. A.; Sundermann, A.; Schunk, S. A.; Bettonville, S.; Breulet, J.; Francoi, P.; *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 280.
- ¹³ Small, B. L.; Brookhart, M.; Bemmett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4049.
- ¹⁴ Görl, C.; Alt, H. G.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4580.
- ¹⁵ Paulino, I. S.; Schuchardt U., *J. Mol. Catal. A* **2004**, 211, 55.
- ¹⁶ Hiya, K.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2003**, 36, 7916.
- ¹⁷ a) ref 11 tabla 1
- ¹⁸ Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios Guerrero, I.; Meli, A. Passaglia, E.; Gragnoli, T. *Organometallics*, **2004**, 23, 6087.

- ¹⁹ Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Frey, G. D.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *Organometallics*, **2006**, 26, 988.
- ²¹ Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Bobik Fones, B.; Fish, B. M.; Schiffhauer, M. F. *Organometallics*, **2008**, 27, 1902.
- ²² Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics*, **2003**, 22, 395.
- ²³ a) Schmidt, R.; Welch, M. B.; Palachal, S. J.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal.* **2002**, 179, 155. b) Kleigrew, N.; Steffen, W.; Blömker, T.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Erker, G.; Wasilke, J. C.; Wu, G.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13955.
- ²⁴ Fontana, F.; Minisci, M. C.; Nogueira Barbosa, M. C.; Vismara, E. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2866.
- ²⁵ a) Whitesell, J. K. *Síntesis* **1983**, 517. b) Comprehensive Organic Chemistry.
- ²⁶ Mendez, L.; Muñoz-Escalona, A.; Cámpora, J.; Carmona, E.; Lopez, M. Eur. Pat. Appl. 1,134,225, **2000**;
- ²⁷ a) Store, G.; Dowd, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2718. b) Witting, G.; Frommheld, H. D.; Suchanek, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 683.
- ²⁸ Comprehensive Organic Chemistry.
- ²⁹ McTavish, S.; Britovsek, G. J. P.; Smit, T. M.; Gibson, V. C.; White A. J. P.; Williams D. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 261, 293.
- ³⁰ Milione, S.; Cavallo, C.; Tedesco, C.; Grassi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1839.
- ³¹ Pelascini, F.; Wesolek, M.; Peruch, F.; Lutz, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4309.
- ³² Seitz, M.; Milius, W.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2007**, 261, 246.
- ³³ Kim, I.; Han, B. H.; Ha, C. S.; Kim, J.-K.; Suh, H. *Macromolecules*, **2003**, 36, 6689.
- ³⁴ Carmen M. Pérez Rodríguez, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, **2007**.
- ³⁵ Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero-Ríos, I.; Motovani, G.; Meli, A.; Segarra, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 250, 1391.
- ³⁶ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; Tellmann, K. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2002**, 1159.
- ³⁷ a) M. C. Thompson. D. H. Busch. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**. 84. 1762. b) Hoss, R.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 375.
- ³⁸ Cuando se emplea $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ en esta reacción, se obtiene una forma hidratada del complejo **F** que no da buenos resultados en la etapa siguiente.

- ³⁹ Ionkin, A.; Marshall, W.; Adelman, D.; Fones, B.; Fish, B.; Schiffhauer, M. *Organometallics*, **2006**, *25*, 2978.
- ⁴⁰ Brasse, M.; Cámpora, J.; Davies, M.; Teuma, E.; Palma, P.; Álvarez, E.; Sanz, E.; Reyes, M. L. *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 2111.
- ⁴¹ a) Krüger, H.-J. en *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Meunier, B., Ed.; Imperial College Press: London, **2000**; pp 363-413. b) Gopalan, R.S.; Kuldarni, G.U.; *Inorg. Chem* **2003**, *42*, 8283. c) Higuchi, M.; Hitomi, Y.; Minami, H.; Tanaka, T.; Funabiki, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8810.
- ⁴² Jo, D.-H. Que Jr., L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4284.
- ⁴³ a) Carugo, O.; Castellani, C. B.; Djinić, K.; Rizzi, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 837. b) Carugo, O.; Djinić, K.; Rizzi, M.; Castellani, C. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1551.
- ⁴⁴ López, M.; Martín, C.; Prieto, O.; Sancho, J.; Cámpora J.; Palma, P.; Naz, A. M.; Pérez, C. M.; Eur. Pat. Appl. 2,003,166 A1 **2008**. *Chem. Abstr.* **2001**, *135*, 242674.
- ⁴⁵ Tellmann, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics*, **2006**, *24*, 280.
- ⁴⁶ Zang, Z.; Chen, S.; Zhang, X.; Li, H.; Ke, Y.; Lu, Y.; Lu, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A*. **2005**, *230*, 1.
- ⁴⁷ Alt, H. G. *Dalton Trans.* **2005**, 3271.
- ⁴⁸ Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
- ⁴⁹ Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Schneider, H.; Bielert, F.; Mihalios, D.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 74.
- ⁵⁰ Jin, G.; Zhang, D. *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 1018.
- ⁵¹ Görl, C.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *273*, 118.
- ⁵² (a) Vega, W. M.; LaFuente Canas, P.; Muñoz-Escalona LaFuente, A.; Hidalgo Llinas, G.; Sancho Royo, J.; Méndez Llatas, U.S. Patent 5,824,620, 1998; *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 212539. (b) Hidalgo Llinas, G.; Pena Garcia, B.; Muñoz-Escalona LaFuente, A.; Sancho Royo, J. Eur. Pat. Appl. 802,203, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 331919.
- ⁵³ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*. Plenum Press, New York, **1990**. pg.
- ⁵⁴ Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organometal. Chemistry* **1993**, *445*, 111.

- ⁵⁵ (a) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355. (b) Ewen, J.a: *In catalytic Polymerisation of Olefins, Studies in Surface Science and Catálisis.*, Keii, T.; Soga, K.; Eds.; Elsevier: New Cork, **1986**;271.
- ⁵⁶ (a) Kaminsky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H-H.; Wild, F.R.W.P. *Angew. Chem., Int Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507. (b) Röhl, W.; Brintzinger, H-H.; Rieger, B.; Zolk, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279.
- ⁵⁷ (a) Gates, D.P.; Svejda, S.A.; Oñate, E.; Killian, C.M.; Jonson, L.D.; White, P.S.; Brookhart, M.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 2330. (b) Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Antinucci, S.; Pellechia, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9483. (c) Zou, H.; Ming Zhu, F.; Wu, Q.; Yan al, J.; An Lin, S.J. *Polym. Sci A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 1325.
- ⁵⁸ Pellechia, C.; Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; *Macromol. Rapid Común.* **1998**, *19*, 651.
- ⁵⁹ (a) Cámpora, J.; Cartes, M.A.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A.M.; Palma, P.; Pérez, C. M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3679. (b) Rodríguez-Delgado, A.; Cámpora, J.; Naz, A.M.; Palma, P.; López, M.; *Chem Commun.* **2008**, 5230.
- ⁶⁰ Estructura cristalina de complejos FeBIP que muestran configuración *syn* (Cambridge Structural Database codes): FEQLUJ, FEQMAQ [4f]; MAZWEP, MAZWIT, MAZWOZ [4b]; XALLEB [3a].
- ⁶¹ Estructura cristalina de complejos FeBIP que muestran configuración *anti*: (CSD codes): EKINAN [4d], QELJAT, QELJEX, QELJIB [3k].
- ⁶² Estructuras FeBIP desordenadas (CSD codes): EMEHOT [3a]; QELJUN [3k].
- ⁶³ Kenneth A. CONNOR en: *Chemical Kinetics: The study of reactions rates in solution*. Ed. VCH, Publishers Inc. **1990**, Chap, 3.1.
- ⁶⁴ Se espera que el centro metálico invierta su configuración muy rápidamente a temperatura ambiente. Se ha medido una barrera de energía de ca. 10 kcal/mol para el complejo organometálico $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{BIP}^{\text{mes}})$
- ⁶⁵ La velocidad de intercambio en el punto de coalescencia se calcula con la fórmula $k = 1/\tau = \sqrt{2\rho(n_a - n_b)}$, donde la constante de velocidad k (en s^{-1}) representa la frecuencia de intercambio, τ (s) es el período de intercambio, y ν_a y ν_b son las posiciones (expresadas en Hz) de las señales en el espectro estático de los grupos que se intercambian. Véase P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Winheim, **2012**.
- ⁶⁶ Algunos ejemplos: a) Lafon, O.; Lesot, P.; Fan, C. A.; Kagan, H. B. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3772. b) Pontes, R. M.; Basso, E. A.; dos Santos, F. P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1901. c) Matchett, S. A.; Zhang, G.; Frattarelli, D. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5440. d)

Belyakov, P. A.; Shastin, A. V.; Strelenko, Yu. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, 50, 2473. e) Albéniz, A. C.; Calle, V.; Espinet, P.; Gómez, S. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4211.

⁶⁷ Lii, J. H.; Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8566.

⁶⁸ Tellmann, K.P.; Gibson, V.C.; White, A.J.P.; Williams, D.J. *Organometallics* **2005**, 24, 280

⁶⁹ Carey, A. F.; Sundberg, R.J. *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition. Part A, pp. 97-98. Plenum Press, New York and London, 1990.

⁷⁰ a) McBane, *J. Chem. Ed.* **1998**, 75, 919-922. b) Petersen, R. C. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3133

⁷¹ Erker, R. Nolte, Y.-H. Tsay and C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 628.

[III]-MATERIALES Y MÉTODOS **EXPERIMENTALES**

[III].0. CONSIDERACIONES GENERALES

Las preparaciones de los compuestos que se describen en la presente memoria se han llevado a cabo bajo atmósfera de argón, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos. Debido a la elevada reactividad que presentan algunos de los compuestos sintetizados frente al oxígeno y la humedad atmosféricos, el argón se purificó haciéndolo pasar a través de una columna que contenía un compuesto de Cr^{2+} soportado sobre sílice, y de otra con tamiz molecular (4 Å) activado a 400°C. Estas columnas tienen aproximadamente 65 cm de longitud y 6.5 cm de diámetro.

Los disolventes se han empleado anhidros y desoxigenados, recién destilados sobre agentes desecantes adecuados,

Los análisis elementales se han realizado en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en un espectrómetro Bruker modelo Vector 22, los de UV-Vis en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/visible Lambda 12 y los de RMN en espectrómetros Bruker modelos DPX-300, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. Las medidas del momento magnético han sido llevadas a cabo a la temperatura ambiente, en estado sólido (Balanza Magnética de Sherwood, modelo MSB-AUTO), y en disolución (Método Evans).

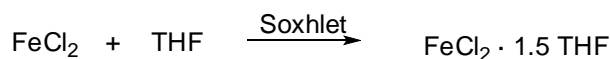
Los análisis cromatográficos se han llevado a cabo en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 series, y los análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas en un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas Thermoquest Automass Multi. Instrumental. La caracterización de los polímeros obtenidos por Repsol-YPF se han realizado en el Centro de Tecnología Repsol-YPF (GPC a baja temperatura y RMN) y en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid (GPC a alta temperatura y DSC). Los GPC de los polímeros preparados en ISMAC se determinaron en un equipo Waters GPCV2000 equipado con detectores viscosimétrico y de índice de refracción.

Los estudios de difracción de rayos X han sido llevados a cabo por el Dr. Eleuterio Álvarez del *Instituto de Investigaciones Químicas* de Sevilla.

Algunos de los compuesto que se recojen en esta memoria, como el $\text{FeCl}_2\text{THF}_x$ y varios ligandos BIP y sus correspondientes halocomplejos de Fe(II), han sido preparados con anterioridad, pero se describen debido a las modificaciones que hemos introducido en los procedimientos experimentales. En estos casos, se acompaña la referencia donde puede encontrarse la síntesis original. Sus datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las tablas correspondientes.

[[III].1. PREPARACIÓN DE COMPLEJOS DE PARTIDA, $\text{FeCl}_2\text{THF}_{1.5}$ Y FeCl_2DME

a) Preparación del complejo precursor $\text{FeCl}_2\text{THF}_{1.5}$ (Precursor A).¹



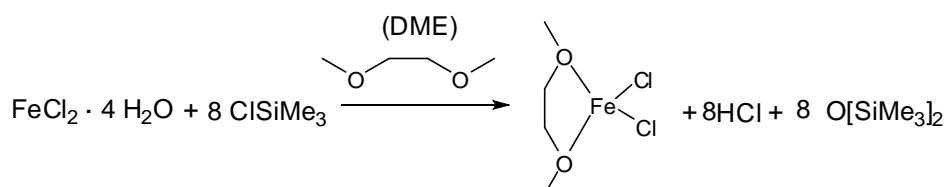
7.800 g (61.59 mmol) de FeCl_2 anhidro se colocan en un aparato extractor Soxhlet y se extraen con una mezcla de 250 ml de THF y 25 ml de ortoformiato de etilo. Cuando el THF comienza a refluir y se inicia la extracción, el disolvente se enturbia lentamente y adquiere un color rosa pálido. La extracción se continua durante 5 días manteniendo el disolvente a 140 ° C. Transcurrido este tiempo, el producto de color marrón claro se lava con una mezcla 1:10 de THF/hexano y se seca bajo presión reducida. Rdto: 13.300 g, 95 %.

Datos analíticos y espectroscópicos

A Sólido de color marrón claro. Peso molecular: 496.82 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C-O}) = 1026$

b) Preparación del complejo precursor **B** = $\text{FeCl}_2\text{DME}^2$



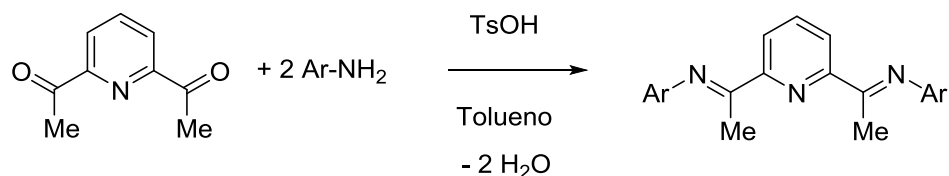
*Preparación de **B***

En un matraz con 3 bocas y de 1 litro de capacidad se pesan 29.8 g. (0.15 moles, 1 eq) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ almacenado bajo atmósfera inerte y con un agitador magnético grande. Se tapan dos de las bocas con 2 tapones de septum (suba-seal) y la

tercera con una llave para la entrada de nitrógeno. Se desoxigena el sistema, se coloca un condensador en la boca central y se adicionan 300 ml (3.5 moles, 23 eq) de DME seco a través de uno de los septum. La salida del condensador debe de tener un sistema de recogida del HCl (trampa de NaOH) que debe controlarse periódicamente debido a que puede bloquearse. A continuación, se retira el septum de la boca lateral y se monta un embudo de adición de presión compensada, que se llena con 163 ml (1.25 moles, 8.3 eq) de ClSiMe_3 . El ClSiMe_3 se adiciona lentamente y una vez acabada la adición se retira el embudo, se tapa la boca con un tapón de vidrio y se calienta la mezcla hasta alcanzar condiciones de reflujo (85 °C) durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar hasta t.a. y se deja decantar el precipitado. Se retira el refrigerante y parte del líquido se decanta con una cánula de transferencia, filtrando el restante con una cánula filtrante. El sólido se lava con dos porciones de 100 ml de hexano, se filtra y se deja secando a vacío durante 3 días, homogeneizando de vez en cuando. Se desechan todas las fracciones líquidas. El producto de color blanco obtenido se debe de guardar en cámara seca y se debe tener mucho cuidado en su manipulación porque absorbe agua con mucha facilidad. Rdo: 99 %,

B Sólido de color blanco. Peso molecular: 216.87 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-1

[III].2.SÍNTESIS DE LIGANDOS 2,6-BIS(IMIDOIL)PIRIDINA (BIP).**[III].2.1. Síntesis de ligandos BIP simétricamente sustituidos.****Tabla 1.** Condiciones experimentales y rendimientos para los compuestos **L1** – **L14**.

Lig.	Ar	T. reac. (h)	Escala*	Disolvente** Cristalización	Rto. (%)
L1 ^{3,4,5,10,11}		4	15	Hexano/metanol	32
L2 ^{6,8,10,12,17}		4	8	Metanol	55
L3 ^{9,10,11,12,15,}		6	10	Tolueno/Hexano/ Metanol	20
L4 ^{13,14}		8	30	Hexano/Metanol	64
L5 ^{7,9,10,11,12,16,18}		5	18	Metanol	56
L6 ^{7,9,10,12,16}		5	20	Metanol	87
L7 ^{10,11,12}		12	10	Metanol	90
L8 ^{7,9,10,12,15,16}		6	20	Metanol	75
L9		7	9	Hexano	16
L10		6	3,6	Tolueno/Metanol	54
L11		6	73	Hexano	44
L12 ^{17,18}		10	20	Hexano	68
L13		25	10	Hexano	46
L14		4	8	Hexano	30

* en mmol ** En caso de varios disolventes, se utilizan de manera sucesiva y no simultanea

Los compuestos **L1** – **L14** se preparan siguiendo el siguiente método experimental. Los detalles y rendimientos se recogen en la Tabla 1. Se disuelve la 2,6-diacetilpiridina en 50 ml de tolueno seco, y a continuación se añaden 2.1 eq de la anilina correspondiente y unos miligramos de ácido p-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta bajo reflujo en un aparato Dean-Stark durante el tiempo especificado. Tras este tiempo se elimina el disolvente, se añaden 30 ml de hexano y se vuelve a eliminar el disolvente. El residuo aceitoso obtenido se purifica mediante cristalización con el disolvente adecuado, obteniendo así los productos como sólidos de color amarillo.

Datos espectroscópicos para los compuestos L1-L14

L1 Peso molecular: 313,4 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1637, 1574$

RMN de ^1H RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.33 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.37 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.12 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.84 (s, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.40 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$).

L2 Peso molecular: 341.45 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1645, 1598, 1569$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.23 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.19 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.03 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.68 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.12 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$).

L3 Peso molecular: 425.61 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1637, 1591, 1566$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.42 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.18 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.07 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.54 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.39 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 1.35 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

L4 Peso molecular: 441,57 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1640, 1570$

RMN de ^1H RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.65 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 8.02 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.58 (m, 4H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.40 (m, 4H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.24 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.22 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.01 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$).

L5 Peso molecular: 369,5 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1644, 1592, 1567$

RMN de ^1H RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.07 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.94 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.23 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.04 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$).

L6 Peso molecular: 397.56 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1637, 1579, 1567$

RMN de ^1H RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.45 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.89 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.88 (s, 4H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.29 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{(\text{ar})}$), 2.20 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$).

L7 Peso molecular: 425.61 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1639, 1589, 1567$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.17 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.07 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.01 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 2.83 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.24 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.02 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

L8 Peso molecular: 481.35 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1645, 1578, 1569$

RMN de ^1H : a) en CDCl_3 , 298 K, 400 MHz: δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.92 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.17 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.09 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.76 (setp, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{(\text{ar})}$), 1.15 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). b) en C_6D_6 , 298 K, 400 MHz: δ 8.49 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.28 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.20 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 2.91 (sept,

4H, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 1.19 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

L9 Peso molecular: 410,34 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C=N}) = 1648, 1590, 1567$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.48 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.92 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.27 (s, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.12 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.95 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.30 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 2.10 (s, 6H, $\alpha\text{-CH}_3$).

L10 Peso molecular: 565.87 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C=N}) = 1646, 1567$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.28 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.08 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.22 (s, 6H, $\alpha\text{-CH}_3$), 1.97 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 1.32 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.31 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 400 MHz): Se observan los dos isómeros: δ 8.52; 8.51 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.57 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.32 (m, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.23 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 2.00, 1.97 (s, 6H, $\alpha\text{-CH}_3$), 1.47, 1.46 (s, 18H, $\alpha\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38 (s, 18H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$).

L11 Peso molecular: 438.39 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C=N}) = 1640, 1566$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.90 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.09 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 6.94 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}(\text{Cl})$), 2.29 (s, 12H, $p\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 2.05 (s, 6H, $\alpha\text{-CH}_3$).

L12 Peso molecular: 527.29 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C=N}) = 1640, 1569$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.45 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.21 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 2.22 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 2.01 (s, 12H, $\alpha\text{-CH}_3$).

L13 Peso molecular: 527.9 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1642, 1568$

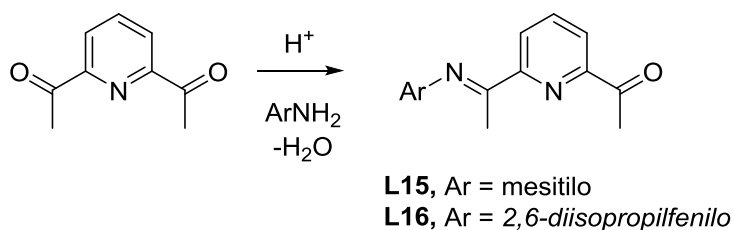
RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.28 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 6.97 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}(\text{Br})$), 2.29 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.28 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.05 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

L14 Peso molecular: 657.03 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.47 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.60 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.31 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.28 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.07 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

[III].2.2. Síntesis de ligandos BIP no simétricos: Método doble condensación

a) Formación de las monoiminas L15 y L16.



Preparación de **L15**

La condensación se realiza por destilación azeotrópica en tolueno, en un aparato Dean-Stark. En un matraz de 250 ml con dos bocas, se disuelven 23.24 g (142.4 mmol) de 2,6 diacetilpiridina y 20.4 ml (142.4 mmol) de 2,4,6 trimetilanilina en 100 ml de tolueno seco junto con 5 mg de paratoluensulfónico (T_5OH). Se calienta hasta 145 °C manteniendo el reflujo y la agitación magnética durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo se aumenta a 155 °C y durante 40 minutos se concentra la mezcla de reacción en el mismo sistema, retirando el líquido que condensa en el extractor. Se deja que enfríe a t.a. durante 24 horas y el residuo sólido se disuelve en 600 ml de hexano en caliente. La suspensión se filtra, desechando el residuo insoluble.. Poco después de filtrar, el

producto amarillo comienza a cristalizar desde la disolución. Después de dos horas se separan los cristales por filtración, obteniéndose una primera cosecha (11.47 g). Después de 12 horas, cristaliza una segunda cosecha (1.77 g), que se separa del mismo modo. Las aguas madre se guardan a 0° C, y de ellas precipita producto impuro. Esta fracción se separa también y se recrystaliza desde 50 ml de hexano caliente, obteniéndose una tercera cosecha de 6.40 g. El resto de las aguas madres se desechan. Rdto combinado: 49 %

L15 Peso molecular: 280,36 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1697$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1636$, 1579

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.11 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 6.88 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.77 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 1.98 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 100 MHz): δ 16.56 (s, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 18.13 (s, $o\text{-CH}_3$), 21.01 (s, $p\text{-CH}_3$), 25.95 (s, $\text{CH}(\text{py})$), 122.82 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 124.80 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 125.42 (s, CH_{ar}), 128.87 (s, CH_{ar}), 132.66 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 137.54 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 146.31 (s, N-CH_{ar}), 152.71 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 155.95 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 167.10 (s, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 200.38 (s, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$).

Preparación de **L16**

La condensación se realiza por destilación azeotrópica en tolueno en un aparato extractor Dean-Stark. En un matraz de 250 ml con dos bocas, se disuelven 6.52 g (40 mmol) de 2,6 diacetilpiridina y 3.94 g (20 mmol) de 2,6 diisopropilanilina en 100 ml de tolueno seco junto con 5 mg de paratoluensulfónico ($\text{T}_\text{S}\text{OH}$). Se calienta hasta 145 °C manteniendo el reflujo y la agitación magnética durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo se aumenta a 155 °C y durante 20 minutos se concentra la mezcla de reacción en el mismo sistema, retirando el líquido que condensa en el extractor. Se deja enfriar a t.a. durante 2 horas. Transcurrido este tiempo precipita una fracción sólida amarilla impura que se separa por filtración y se descarta. Al cabo de 3 días precipita otra fracción impura, que se separa del mismo modo y también se descarta. La disolución resultante se lleva a sequedad y el residuo se lava con 2 x 50 ml de metanol a t.a. obteniendo el producto como un sólido de color amarillo. Rdto: 1.9 g, 30 %

L16 Peso molecular: 322,44 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C=O}) = 1699$; $\nu(\text{C=N}) = 1647, 1578$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.54 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 8.13 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.94 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.16 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.78 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$), 2.70 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 2.24 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=N}_{\text{ar}}$), 1.14 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

b) Preparación de las iminas mixtas L17 – L26.

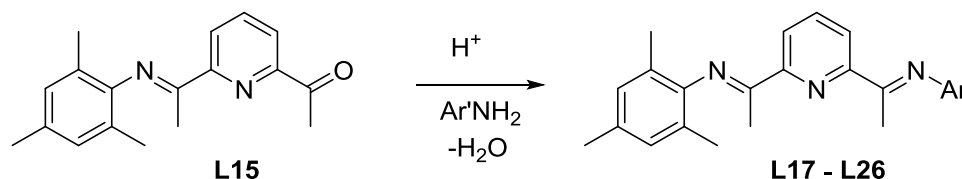


Tabla 2. Condiciones experimentales y rendimientos para los compuestos **L17 – L26**.

Lig	Ar'	T. reac. (hr)	Rto (%)	Lig	Ar'	T. reac. (hr)	Rto (%)
L17		3	45	L22		7	76
L18		3	41	L23		5	-- ^a
L19		3	69	L24		5	-- ^b
L20		5	50	L25		4	-- ^a
L21		3	65	L26		10	-- ^b

a) No se ha podido aislar en estado puro. b) No se detecta su formación.

Preparación de **L17, L18, L19, L20 y L21**

Estos compuestos se sintetizaron siguiendo el procedimiento general que se describe a continuación. Los tiempos de reacción y rendimientos se consignan en la Tabla 2. Sobre una disolución del **L15** (1eq) en 50 ml de tolueno seco, agitada a la temperatura ambiente, se añade 1 eq de la anilina correspondiente y unos miligramos de ácido p- toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta a reflujo en un aparato Dean-Stark durante 3 h. Tras este tiempo se elimina parcialmente el disolvente por destilación, y el residuo aceitoso obtenido se cristaliza desde metanol, obteniéndose así los derivados de **L17, L18, L19, L20 y L21** como sólidos cristalinos de color amarillo,

Rdto: **L17** (0.81 g), 37%; **L18** (0.64 g), 41%; **L21** (1.37 g), 65%; **L19** (1.14 g), 69%; **L20** (1.01 g), 50 %.

Datos espectroscópicos para los compuestos L17 – L20:

L17 Peso molecular: 369,5 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1642, 1595, 1569$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.44 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 8.40 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.20 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.03 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.03$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.88 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.68 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.29 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.12 (s, 3H, $o\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$).

L18 Peso molecular: 383,53 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1636, 1579$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.43 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.90 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.20 (m, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.08 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.90 (s, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.51 (c, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, CH_2CH_3), 2.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.30 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.24 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.02 (s, 3H, $o\text{-CH}_3$), 1.16 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, CH_2CH_3).

L19 Peso molecular: 409,57

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1638, 1579$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.41 (m, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.09 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.86 (m, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 6.48 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 3.47 (d, 1H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.81 (t, 2H, $\text{CH}_{2\text{ar}}$), 2.44 (t, 2H, $\text{CH}_{2\text{ar}}$), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.22 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.77 (t, 2H, $\text{CH}_{2\text{ar}}$).

L20 Peso molecular: 405,53

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1638, 1576$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 8.49 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.94 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.86-7.81 (m, 2H, CH_{ar}), 7.63

(m, 2H, $CH_{(ar)}$), 7.51-7.45 (m, 2H, $CH_{(ar)}$), 6.90 (s, 2H, $CH_{(ar)}$), 6.85-6.82 (m, 2H, $CH_{(ar)}$), 2.40 (s, 3H, $CH_3-C=N$), 2.38 (s, 3H, $CH_3-C=N$), 2.22 (s, 3H, $p-CH_3$), 2.00 (s, 6H, $o-CH_3$).

L21 Peso molecular: 419,56

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(C=N)$ = 1640, 1571

RMN de 1H ($CDCl_3$, 298 K, 400 MHz): δ 8.60 (d, 1H, $^3J_{HH}=7.6$ Hz, $m-CH_{(py)}$), 8.50 (d, 1H, $^3J_{HH}=7.6$ Hz, $m-CH_{(py)}$), 7.95 (t, 1H, $^3J_{HH}=8.0$ Hz, $p-CH_{(py)}$), 7.82 (d, 1H, $^3J_{HH}=8.0$ Hz, $CH_{(ar)}$), 7.60-7.54 (m, 2H, $CH_{(ar)}$), 7.43-7.35 (m, 3H, $CH_{(ar)}$), 6.90 (s, 2H, $CH_{(ar)}$), 2.29 (s, 3H, $p-CH_3$), 2.23 (s, 3H, $CH_3-C=N$), 2.22 (s, 3H, $CH_3-C=N$), 2.00 (s, 6H, $o-CH_3$).

Preparación de **L22**

Sobre una disolución de **L15** (1.4 g, 5 mmol) en 55 ml de benceno seco (se añade 1 eq de 2-isopropilanilina (0.73 ml, 5mmol) la anilina correspondiente y unos 5 miligramos de paratoluensulfónico (TsOH). (Se usa benceno en vez de tolueno porque posee menor punto de ebullición). Después de calentar 7 horas bajo reflujo con agitación magnética en un aparato Dean-Stark, se concentra en el mismo sistema y el residuo aceitoso se purifica mediante cristalización con metanol, obteniendo el derivado **L22** como un sólido cristalino de color amarillo. Rdto: 1.52 g, 76 %

L22 Peso molecular: 397,56 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(C=N)$ = 1639, 1579, 1569

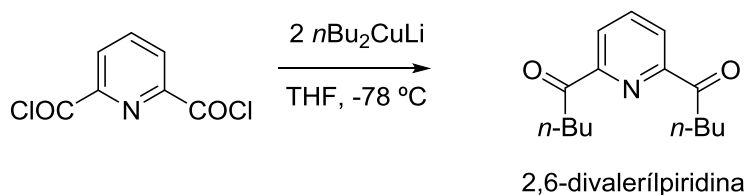
RMN de 1H ($CDCl_3$, 298 K, 300 MHz): δ 8.44, (d, 1H, $^3J_{HH}=7.8$ Hz, $m-CH_{(py)}$), 8.39, (d, 1H, $^3J_{HH}=7.8$ Hz, $m-CH_{(py)}$), 7.89 (t, 1H, $^3J_{HH}=7.8$ Hz, $p-CH_{(py)}$), 7.32 (d, 1H, $^3J_{HH}=7.5$ Hz, 7.18 (t, 1H, $^3J_{HH}=7.5$ Hz, $CH_{(ar)}$), 7.11 (t, 1H, $^3J_{HH}=7.5$ Hz, $CH_{(ar)}$), 6.89(s, 2H, $CH_{(ar)}$), 6.63 (d, 1H, $^3J_{HH}=7.8$ Hz, $CH_{(ar)}$), 3.00 (sept, 1H, $^3J_{HH}=6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$) 2.33 (s, 3H, $CH_3-C=N_{ar}$), 2.28 (s, 3H, $CH_3-C=N_{ar}$), 2.22 (s, 3H, $p-CH_3$), 2.12 (s, 3H, $o-CH_3$), 2.00 (s, 6H, $o-CH_3$), 1.18 (d, 6H, $^3J_{HH}=6.9$ Hz, $CH(CH_3)_2$)

Preparación de **L23, L24, L25 y L26**

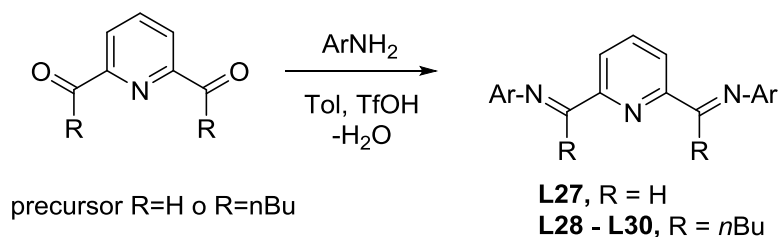
El procedimiento de síntesis de estos ligandos se realizó en las mismas condiciones que el anterior. Sin embargo, los compuestos **L23** y **L25** no se obtuvieron con suficiente pureza. Los compuestos **L24** y no se formaron en estas condiciones.

[III].2.3. Modificación de los sustituyentes α -imino en los ligandos BIP.

1º PASO



2º PASO

Tabla 3. Condiciones experimentales y rendimientos para los compuestos **L27** – **L30**.

Lig.	Ar	α -R	T. reac. (h)	Precursor, mmoles*	Disolvente Cristalización	Rto. (%)
L27		H	4	1	Metanol	67
L28		n-Bu	17	14	Metanol	59
L29		n-Bu	30	3	Metanol	63
L30		n-Bu	34	5	Metanol	25

(*) En el caso de **L17**, el precursor es la 2,6-diformilpiridina. En los casos de **L28-L30**, el precursor es la 2,6-divalerilpiridina.

Preparación de **L27**

Se disuelven 0.158 g (1.17 mmol) de la 2,6-diformilpiridina (precursor) en 50 ml de tolueno seco. A continuación se añaden 0.39 ml (2.4 mmol) de 2-metil-6-isopropilanilina y unos miligramos de ácido p-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas en un aparato Dean-Stark. Tras este tiempo se elimina parcialmente el disolvente, y el residuo aceitoso obtenido se purifica mediante

cristalización con metanol, obteniendéndose así el producto **L27** como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.315 g, 67 %

L27. Peso molecular: 247.33 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1642, 1587, 1565$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.35 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 8.35 (s, 2H, $H\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 7.98 (s, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.17 (s, 2H, $p\text{-CH}_{\text{ar}}$), 7.06 (s, 2H, $m\text{-CH}_{\text{ar}}$), 7.06 (s, 2H, $m\text{-CH}_{\text{ar}}$), 3.02 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16 (s, 6H, $\alpha\text{-CH}_3$), 1.18 (s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Preparación de la 2,6-divalerilpiridina

Sobre una suspensión de CuI (1.54 g., 8.1 mmol) en 30 ml de THF enfriados a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ se adicionan 9.81 ml (16 mmol) de una disolución 1.63 M de $^n\text{BuLi}$ en pentano. La mezcla se agita 10 min a esta temperatura y 0.5 h a la temperatura ambiente. Tras este tiempo, sobre dicha disolución enfriada otra vez a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ se añade gota a gota una disolución de 2,6 diclorodicarbonilpiridina (0.816 g., 4 mmol) en 15 de THF pasando de color anaranjado a violeta. La mezcla se agita durante toda la noche. En atmósfera abierta, se añaden 15 ml de MeOH seguidos de 200 ml de una disolución saturada de NH_4Cl y se extrae 3 veces con 200 ml de eter etílico. La fracción orgánica se lava 2 veces con 50 ml de una disolución 1M de NaOH y se seca durante 3 horas sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se disuelve en hexano, se concentra y se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, desechando el primer sólido que precipita. Al eliminar el hexano bajo vacío, el producto se obtiene como un aceite de color amarillo. Rdto: 0.940 g, 95 %.

Peso molecular: 247.33 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1700\text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.14 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.3\text{ Hz}$, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=8.3\text{ Hz}$, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 3.21 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.3\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.72 (m, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.3\text{ Hz}$, CH_2CH_2), 1.42 (m, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.3\text{ Hz}$, CH_2CH_2), 0.94 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}=8.3\text{ Hz}$, CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 14.23 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 22.86 (s, CH_2), 26.86 (s, CH_2), 37.68 (s, CH_2), 125.06 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 138.25 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 152.77 (s, $\text{CH}_{(\text{py})}$), 202.03 (s, $\text{CH}_2\text{-C}=\text{O}$).

Preparación de **L28**, **L29** y **L30**,

Se disuelven 1 eq de 2-6-divalerilpiridina en 50 ml de tolueno seco. A continuación se añaden 2 eq de la anilina correspondiente y unos miligramos de ácido p-toluensulfónico (TsOH). La mezcla se calienta a reflujo durante un tiempo *t* en un aparato Dean-Stark. Tras este tiempo se elimina parcialmente el disolvente, y el residuo aceitoso obtenido se purifica mediante cristalización con metanol, obteniendo así el derivado correspondiente como un sólido de color amarillo.

Rdto: **L28**; 4.32 g, 59 %. **L29**, 1.00 g, 62.5 %, **L30**; 0.66 g, 25 %

L28 Peso molecular: 525.73 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1634, 1567 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.59 (d, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 8.00 (t, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.81 (d, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.63 (d, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.55 (d, 2H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 7.38 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{ar})}$), 2.70 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.27 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.40 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.05 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.58 (t, 6H, CH_2CH_3).

L29: Peso molecular: 509.77 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1639, 1568 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.33 (d, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.89 (t, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.14 (d, 4H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.06 (t, 2H, $p\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 2.77 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.66 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.21 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.21 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.73 (t, 6H, CH_2CH_3).

L30: Peso molecular: 565.44 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1628, 1578 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.36 (d, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.90 (t, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.16 (d, 4H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.02 (d, 4H, $m\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 7.02 (t, 2H, $p\text{-CH}_{(\text{ar})}$), 2.81 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$), 2.68 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.06 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.42 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.20 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.20 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74 (t, 6H, CH_2CH_3).

[III].2.4. Modificación de los sustituyentes α -imino (tipo silóxido) en los ligandos BIP.

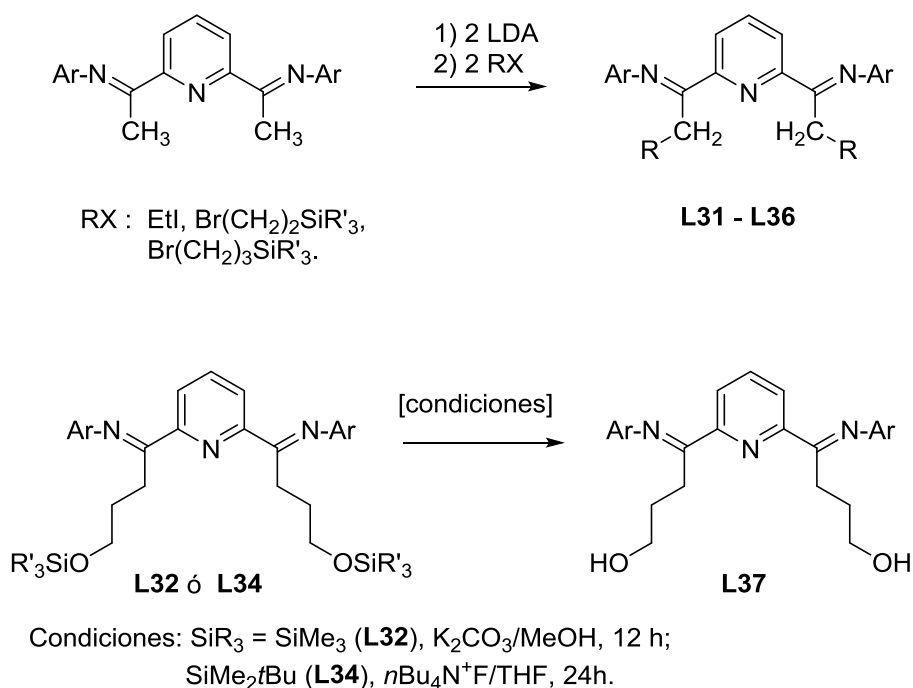


Tabla 4. Rendimientos para los compuestos **L31 – L37**.

Lig.	Ar	α -R	Rto. (%)	Lig.	Ar	α -R	Rto. (%)
L31		<i>n</i> -Et	57	L35		$(\text{CH}_2)_4\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$	81
L32		$(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_3$	71 ^b	L36		$(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	73
L33		$(\text{CH}_2)_3\text{OSiEt}_3$	86	L37		$(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	57
L34		$(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	92				

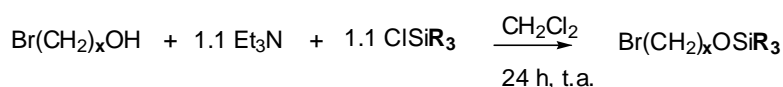
Preparación de **L31**

Sobre una disolución de 0.58 ml (4.2 mmol) de NH^iPr_2 en 20 ml de THF, enfriados a -30°C , se adicionan 2.58 ml (10.9 mmol) de una disolución 1.7 M de $^n\text{BuLi}$ en pentano. La mezcla se agita 5 min a esta temperatura y 30 min a la temperatura ambiente. Tras este tiempo dicha disolución se añade gota a gota sobre 0.964 g (2 mmol) del ligando BIP(Isop) **L8**, cambiando el color hacia rojo oscuro. La mezcla se calienta a reflujo durante 12 h, cambiando el color hacia negro, y a continuación se añaden 1.1 ml (8 mmol) de IMe. Se continúa la agitación durante 24 h a 60°C . Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 4 x 40 ml de hexano. La disolución se lleva de nuevo hasta sequedad, y a continuación se calienta durante una noche a 70°C a vacío para eliminar los volátiles, obteniéndose el producto como un sólido de color amarillo que se recrystaliza con MeOH en caliente. Rdto: 0.616 g, 60%.

L31 Peso molecular: 509.77 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1638, 1570 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.33 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.0 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}(\text{py})$), 7.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.8 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}(\text{py})$), 7.15 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2 \text{ Hz}$, CH_{ar}), 7.08 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, CH_{ar}), 2.81 (m, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 2.76 (setp, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1.15 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}}=7.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.8 \text{ Hz}$, CH_2CH_3).

a.1) Preparación de ω -siloxihaloalcanos¹⁹**Preparación de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}^{20}$**

Sobre una disolución de 2-Bromoetanol (3.73 ml, 50 mmol) y NEt_3 (7 ml, 50.1 mmol) en 50 ml de CH_2Cl_2 , agitada a la temperatura ambiente se añaden 7.8 g (50.1

mmol) de $\text{ClSiMe}_2^t\text{Bu}$ y una cucharada de DMAP. La mezcla se agita durante 24 h a la temperatura ambiente, observándose la formación de un sólido blanco correspondiente al $\text{HCl} \cdot \text{NEt}_3$, el cual se elimina por filtración bajo atmósfera inerte. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y a continuación se destila el producto trampa a trampa como un líquido incoloro. Rdto: 10.000 g, 84%.

Peso molecular: 239.23 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 3.85 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.36 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 0.86 (s, 9H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 0.05 (s, 6H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 63.5 ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 33.4 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 25.8 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 18.4 (C_{ar}), -5.2 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$).

Preparación de **$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$**

Sobre una disolución de 2-Bromoetanol (3.73 ml, 50 mmol) y NEt_3 (7 ml, 50.1 mmol) en 50 ml de CH_2Cl_2 , agitada a la temperatura ambiente se añaden 8.5 ml (50.1 mmol) de ClSiEt_3 . La mezcla se agita durante 24 h a la temperatura ambiente, observándose la formación de un sólido blanco correspondiente al $\text{HCl} \cdot \text{NEt}_3$, el cual se elimina por filtración bajo atmósfera inerte. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y a continuación se destila el producto trampa a trampa como un líquido incoloro. Rdto: 5.000 g, 42%.

Peso molecular: 239.23 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 3.86 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$), 3.37 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 0.94 (s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0.60 (q, 6H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 63.2 ($\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$), 33.1 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 6.7 $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 4.41 $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

Preparación de **$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$**

Se prepara de manera similar al anterior. Rdto: 8.500 g, 86%

Peso molecular: 197.15 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 3.83 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$), 3.37 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 0.12 (s, 9H, OSiMe_3);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 62.9 ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$), 33.0 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), -0.5 (OSiMe_3).

*Preparación de **$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$***

Sobre una disolución de 3-Bromopropanol (7.55 g, 50 mmol) y NEt_3 (7 ml, 50.1 mmol) en 50 ml de CH_2Cl_2 , agitada a la temperatura ambiente se añaden 7.8 g (50.1 mmol) de $\text{ClSiMe}_2^t\text{Bu}$ y una cucharada de DMAP. La mezcla se agita durante 24 h a la temperatura ambiente, observándose la formación de un sólido blanco correspondiente al $\text{HCl}\cdot\text{NEt}_3$, el cual se elimina por filtración bajo atmósfera inerte. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y a continuación se destila el producto trampa a trampa como un líquido incoloro. Rdto: 7.340 g, 58%

Peso molecular: 253.25 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 3.70 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.49 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 2.00 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.86 (s, 9H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 0.04 (s, 6H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 60.6 ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 35.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.9 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 26.2 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 18.6 (C_{ar}), -5.1 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$).

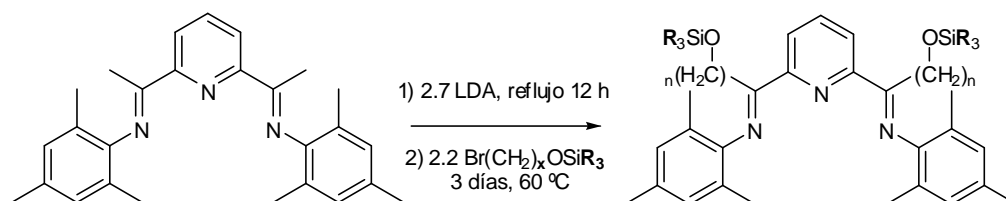
*Preparación de **$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$***

Sobre una disolución de 3-Bromopropanol (7.55 g, 50 mmol) y NEt_3 (7 ml, 50.1 mmol) en 50 ml de CH_2Cl_2 , agitada a 0° C se añaden 9.43 ml (50.1 mmol) de $\text{ClSiEt}_2^i\text{Pr}$ y una cucharada de DMAP. La mezcla se agita durante 24 h a la temperatura ambiente, observándose la formación de un sólido blanco correspondiente al $\text{HCl}\cdot\text{NEt}_3$, el cual se elimina por filtración bajo atmósfera inerte. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y a continuación se destila el producto trampa a trampa como un líquido incoloro. Rdto: 6.780 g, 51%.

Peso molecular: 267.28 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 3.75 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$), 3.50 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 2.02 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.96 (s, 12H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 0.59 (c, 4H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^i\text{Pr}$).

a.2) Preparación de ligandos BIP



x	n	R	$\alpha\text{-R}$	Lig.
2	3	Me ₃	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_3$	L32
2	3	Et ₃	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiEt}_3$	L33
2	3	Me ₂ ^t Bu	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	L34
3	4	Et ₂ ⁱ Pr	$(\text{CH}_2)_4\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$	L35
3	4	Me ₂ ^t Bu	$(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$	L36

Preparación de **L34**

Sobre una disolución de 1.51 ml (10.8 mmol) de NH^iPr_2 en 30 ml de THF, enfriados a -78°C , se adicionan 6.41 ml (10.9 mmol) de una disolución 1.7 M de $^n\text{BuLi}$ en pentano. La mezcla se agita 5 min a esta temperatura y 1 h a la temperatura ambiente. Tras este tiempo dicha disolución se añade gota a gota sobre 1.590 g (4 mmol) del ligando **L6**, cambiando el color hacia rojo oscuro. La mezcla se calienta a reflujo durante 12 h, cambiando el color hacia negro, y a continuación se añaden 1.67 ml (8.8 mmol) de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$. Se continúa la agitación durante 3 días a 60°C cambiando el color hacia rojo oscuro. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 40 ml de hexano. La disolución se lleva de nuevo hasta sequedad, y a continuación se calienta durante una noche a 70°C a vacío para eliminar los volátiles, obteniéndose el producto como un aceite de color rojo. Rdto: 2.630 g, 92%.

L34 Peso molecular: 714.18 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.37 (d, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.85 (s, 4H, CH_{ar}), 3.47 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 2.69 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.26 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.01 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.63 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 0.74 (s, 18 H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), -0.12 (s, 12H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 170.3 ($\text{C}=\text{N}$), 154.9 ($\text{C}_{\text{ar}}(\text{py})$), 145.8 (C_{ar}), 137.0 (C_{ar}), 132.1 (C_{ar}), 128.7 (CH_{ar}), 125.0 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 122.8 ($\text{CH}_{(\text{py})}$), 63.1 ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 30.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.7 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 25.8 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 20.7 ($p\text{-CH}_3$), 18.1 ($o\text{-CH}_3$), -5.4 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$).

Preparación de **L33**

La preparación de **L33** se realiza de manera análoga al **L34**, **partiendo del compuesto $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{SiEt}_3$** . Rdto: 2.470 g, 86%.

L33. Peso molecular: 714.18 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.37 (d, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.87 (t, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.85 (s, 4H, CH_{ar}), 3.46 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$), 2.70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.27 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.01 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.66 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 0.81 (t, 18 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0.44 (q, 12H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 170.3 ($\text{C}=\text{N}$), 154.9 ($\text{C}_{\text{ar}}(\text{py})$), 145.8 (C_{ar}), 140.9 (C_{ar}), 137.0 (C_{ar}), 132.1 (C_{ar}), 128.6 (CH_{ar}), 125.1 ($m\text{-CH}(\text{py})$), 122.8 ($p\text{-CH}(\text{py})$), 62.9 ($\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$), 30.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.6 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 20.7 ($p\text{-CH}_3$), 18.1 ($o\text{-CH}_3$), 6.7 ($\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 4.3 ($\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

Preparación de **L36**

La preparación de **L36** se realiza de manera análoga al **L34** **partiendo del compuesto $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$** . Rdto: 2.170 g, 74 %

L36. Peso molecular: 742.24 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 8.38 (d, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.87 (s, 4H, CH_{ar}), 3.41 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 2.69 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.29 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.01 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$), 1.63 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 0.74 (s, 18 H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), -0.12 (s, 12H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$);

CH_3), 2.03 (s, 12H, o-CH_3), 1.63 (m, 8H, CH_2CH_2), 0.80 (s, 18 H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), -0.07 (s, 12H, $\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 170.9 ($\text{C}=\text{N}$), 155.2 ($\text{C}_{\text{ar}}(\text{py})$), 146.1 (C_{ar}), 137.3 (C_{ar}), 132.3 (C_{ar}), 128.9 (CH_{ar}), 125.4 ($\text{CH}(\text{py})$), 123.1($\text{CH}(\text{py})$), 62.9 ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 33.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$), 23.5 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 21.0 (p-CH_3), 18.5 (o-CH_3), -5.1 ($\text{OSiMe}_2^t\text{Bu}$).

Preparación de **L35**

Mediante un procedimiento análogo al anterior se preparó el derivado **L33** partiendo del compuesto **$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$** Rdto: 2.500 g, 81%.

L35. Peso molecular: 770.29 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz): δ 8.37 (d, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$), 7.88 (t, 1H, $p\text{-CH}_{(\text{py})}$), 6.87 (s, 4H, CH_{ar}), 3.43 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$), 2.69 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.28 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.03 (s, 12H, o-CH_3), 1.44 (m, 8H, CH_2CH_2), 0.89 (m, 24 H, $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$, 0.51 (c, 8H, $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^i\text{Pr})$);

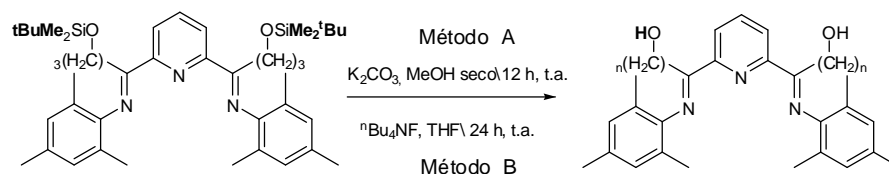
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 125 MHz): δ 170.8 ($\text{C}=\text{N}$), 155.2 ($\text{C}_{\text{ar}}(\text{py})$), 146.0 (C_{ar}), 137.2 (C_{ar}), 132.35 (C_{ar}), 128.9 (CH_{ar}), 125.4 ($m\text{-CH}(\text{py})$), 123.0 ($p\text{-CH}(\text{py})$), 62.7 ($\text{CH}_2\text{OSiEt}_2^i\text{Pr}$), 33.59 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.5 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 21.0 ($p\text{-CH}_3$), 18.4 $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^i\text{Pr})$, 18.1 $\text{OSi}((\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^i\text{Pr})$, 17.5 (o-CH_3), 12.97 $\text{OSi}((\text{Et})_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$, 3.3 $\text{OSi}((\text{Et})_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$.

Preparación de **L32**

Mediante un procedimiento análogo al anterior se preparó el derivado **L32** partiendo de 2 mmoles de ligando y del compuesto **$\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_3$** . Este compuesto se obtiene con un grado de pureza inferior a los derivados anteriores Rdto: 0.94 g, 75%.

L32. Peso molecular: 630.02 g/mol

RMN de ^1H : **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 8.36 (d, 2H, $m\text{-CH}(\text{py})$), 7.87 (t, 1H, $p\text{-CH}(\text{py})$), 6.86 (s, 4H, CH_{ar}), 3.44 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$), 2.70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 2.27 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.02 (s, 12H, o-CH_3), 1.64 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), -0.06 (s, 12H, OSiMe_3).

a.3) Desprotección de L32 y L34 para preparar L37**Preparación de L37****Método A.**²¹

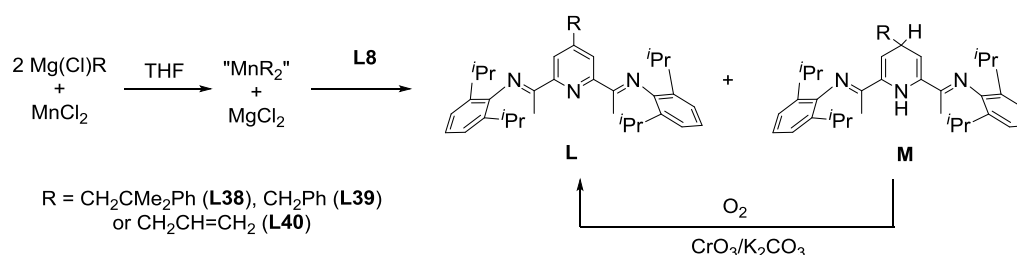
Sobre 0.600 g (0.95 mmol) del compuesto **L32** se añaden 20 ml de MeOH seco y 15 mg de K_2CO_3 . La mezcla de color marrón, se agita a la temperatura ambiente durante toda la noche. Durante este tiempo el color de la mezcla cambia a verde. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le añaden 20 ml de C_6H_6 seco. Tras agitar durante 10 min, se filtra la disolución y se lleva de nuevo hasta sequedad, quedando un sólido amarillo, al cual se le añaden 10 ml de hexano y se seca bajo vacío, aislándose el compuesto **L37** como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.265 g, 57%.

Método B.²²

Sobre 10 ml (2 mmol) de una disolución 0.2 M en THF del compuesto **L34** se añaden 10 ml (10 mmol) de una disolución 1M de tBu_4NF en THF. La mezcla de color marrón oscuro se agita a la temperatura ambiente durante 2 días. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le añaden 100 ml de una disolución saturada de $NaHCO_3$. El producto se extrae tres veces con éter dietílico (40 ml, 40 ml y 30 ml respectivamente) y se separan las fases. Las fases orgánicas se juntan y se secan sobre $MgSO_4$ anhidro, la suspensión se filtra y el disolvente se elimina bajo presión reducida. El residuo resultante se cromatografía en columna con una mezcla hexano-acetato de etilo (2:1), aislándose **L37** como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.313 g, 32 %.

L37. Peso molecular: 485.66 g/mol

RMN de 1H : RMN de 1H ($CDCl_3$, 298 K, 400 MHz): δ 8.41 (d, 2H, *m*-CH(py)), 7.90 (t, 1H, *p*-CH(py)), 6.86 (s, 4H, CH_{ar}), 3.50 (t, 4H, CH_2OH), 2.74 (m, 4H, $CH_2CH_2C=N_{ar}$), 2.27 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.01 (s, 12H, *o*- CH_3), 1.69 (m, 4H, $CH_2CH_2C=N_{ar}$). La señal del OH no se observa.

[III].2.5. Modificación del anillo central de los ligandos BIP

Lig	R	Rto (%)	M
L38	CH ₂ CMe ₂ Ph	71	M38
L39	CH ₂ Ph	81	M39
L40	CH ₂ CH=CH ₂	82	M40

Preparación de L38

Sobre una suspensión de MnCl₂ (187 mg, 1.48 mmol) en 20 ml de THF a -78 °C, se añaden 2.43 ml de una disolución transparente de 1.3 M en Et₂O de (PhCMe₂CH₂)MgCl (2.1 equiv.). La mezcla de reacción, cuyo color ha pasado del rosado a verde pálido, se mantuvo bajo agitación a esta temperatura durante 10 minutos, dejando alcanzar la temperatura ambiente de una forma gradual mientras cambia su color sigue cambiando hasta adoptar un tono marrón. Tras 10-15 min a temperatura ambiente la mezcla de reacción se vuelve marrón pálido. La disolución resultante fue transferida sobre una suspensión del ligando **L8** (580 mg, 1.19 mmol) en hexano a -78°C. La mezcla resultante cambió a marrón oscuro instantáneamente y se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 10 min. Se permite retirar el baño y se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente de forma progresiva, observándose que el color evoluciona de marrón oscuro a púrpura tras 90 min. Tras este tiempo, se añadió un exceso (8-10 m) de MeOH. Los componentes volátiles de la mezcla fueron eliminados bajo vacío de la disolución transparente roja y el aceite anaranjado resultante se extrajo con 3 x 25 ml de hexano y 2 x 20 ml de tolueno, dejando un residuo sólido de color marrón pálido. El aceite naranja obtenido al evaporar la disolución (0.65 g, 89 %) fue identificado como una mezcla 1:2 de **L** y **M**. La mezcla aceitosa fue redisoluelta en THF, y la disolución se agitó al aire con una cantidad catalítica de CrO₃ (ca. 10 mg, 10 mol %) y 1.5 g de K₂CO₃ durante 1 h a temperatura ambiente. El disolvente y los volátiles fueron eliminados bajo vacío y el ligando **L38** fue

extraído en hexano (2x 15 ml). Se aisló como un sólido amarillo después de filtrar y evaporar el disolvente. Rdto: 0.52 g. 71 %.

L38. Peso molecular: 613,93 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1641, 1590, 1553 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.17 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.22 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 2.27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NAr}$), 2.65 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 2.89 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 7.13-7.02 (m, 6H, CH_{ar}), 7.22-7.16 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 8.22 (s, 2H, 3- $\text{CH}_{(\text{py})}$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 K, 75 MHz): δ 16.9 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 23.0, 23.2 (s, CHMe_2), 26.9 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 28.4 (s, CHMe_2), 38.3 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 49.9 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 123.2 (s, 3,5- CH_{ar}), 123.9 (s, 4- CH_{ar}), 124.3 (s, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar(py)}}$), 125.8 (s, 4- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 125.9 (s, 2,6- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 128.0 (s, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 135.6 (s, C_{ar}), 146.8 (s, C_{ar}), 147.2 (s, $\text{C}_{\text{ar(py)}}$), 148.9 (s, C_{ar}), 154.6 (s, $\text{C}_{\text{ar(py)}}$), 166.8 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$).

Datos espectroscópicos de **M38**

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{H}-\text{N}) 3376 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{N}) 1637, 1589, 1555 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 0.970 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.05 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.23 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.42 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.60 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.04 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 2.60 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 3.33 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}}=4.5 \text{ Hz}$, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 4.71 (bs, 2H, 3,5- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 7.14-6.95 (m, 6H, CH_{ar}), 7.47-7.13 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 8.17 (bs, H, NH);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 15.0 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 22.5, 22.6 (s, CHMe_2), 23.1 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 28.34 (s, CHMe_2), 28.8 (s, 4- $\text{CH}_{(\text{py})}$), 29.4 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 32.5 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 37.2 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 55.2 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 106.4 (s, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar(py)}}$), 123.7 (s, 3,5- CH_{ar}), 123.8 (s, 4- CH_{ar}), 124.9 (s, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar(py)}}$), 125.1 (s, 4- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 125.5 (s, 2,6- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 128.0 (s, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 134.59 (s, C_{ar}), 135.5 (s, C_{ar}), 136.46 (s, C_{ar}), 146.3 (s, C_{ar}), 149.4 (s, C_{ar}), 159.5 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$).

Preparación de L39

Sobre una suspensión de MnCl_2 (150 mg, 1.19 mmol) en 20 ml de THF a -78°C , se añaden 2.5 ml de una disolución transparente de 0.97 M en Et_2O de $(\text{CH}_2\text{Ph})\text{MgCl}$ (2.49 mmol, 2.1 equiv.). La mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 10 minutos. Se retiró el baño frío y se agitó durante 60 min más a la temperatura ambiente. La disolución resultante fue transferida sobre una suspensión del ligando **L8** (0.46 g, 0.952 mmol) en tolueno (30 ml) a -78°C . Los cambios de color fueron similares a los observados en el ligando **L38**. Tras este tiempo, se añadió un exceso (8-10 ml) de MeOH. Los componentes volátiles de la mezcla fueron eliminados bajo vacío obteniéndose un sólido amarillo (0.41 g, 92 %) compuesto principalmente del derivado de dihidropiridina **M38**. Una porción de 0.10 g del sólido fue disuelto en THF y la disolución agitada en atmósfera de aire junto con CrO_3 (ca. 10 mg, 10 mol %) y 1 g de K_2CO_3 durante 1 h a la t. a. Los volátiles fueron eliminados bajo presión reducida. El residuo fue extraído con 20 ml de hexano. Después de concentrar y enfriar, el ligando **L39** fue aislado como un sólido cristalino. Rdto: 0.09 g. 81 %.

L39. Peso molecular: 571,85 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1644, 1592, 1554 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 1.15 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.17 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 2.29 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}_{\text{Ar}}$), 2.91 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.9 \text{ Hz}$, CHMe_2), 3.59 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{benc})$), 6.90-7.12 (m, 6H, CH_{ar}), 7.21-7.19 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{Ph})$), 8.53 (s, 2H, 3- $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{py})$);

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 298 K, 75 MHz): δ 17.0 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 22.9, 22.6 (s, CHMe_2), 28.5 (s, CHMe_2), 41.2 (s, $\text{CH}_2(\text{benc})$), 122.7 (s, CH_{ar}), 123.2 (s, CH_{ar}), 124.0 (s, $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{py})$), 126.4 (s, $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{Ph})$), 128.5 (s, CH_{ar}), 129.0 (s, CH_{ar}), 135.6 (s, C_{ar}), 146.7 (s, C_{ar}), 147.7 (s, C_{ar}), 151.7 (s, C_{ar}), 155.6 (s, C_{ar}), 166.8 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}_{\text{Ar}}$).

Datos espectroscópicos de M39

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{H}-\text{N}) 3377 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{N}) 1630, 1587, 1554 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (C_6D_6 , 298 K, 500 MHz): δ 1.08 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=6.5 \text{ Hz}$, CHMeMe), 1.12 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=7.0 \text{ Hz}$, CHMeMe), 1.65 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}_{\text{Ar}}$), 2.82-2.74 (Señales superpuestas, 6H,

$CHMe_2$ y $C4_{(py)}-CH_2-Ph$), 3.51 (m, 1H, 4- $CH_{(py)}$), 3.75 (m, 1H, 4- $CH_{(py)}$), 5.0 (d, $^3J_{HH}=3.97$ Hz, 2H, 3,3'- $CH_{(py)}$), 7.14 (m, 6H, $CH_{ar}(-C=N-Ar)$), 8.87 (s, 1H, $NH-(py)$).

Preparación de L40

Una suspensión de $MnCl_2$ (200 mg, 1.58 mmol) en 20 ml de THF fue enfriada a -78 °C, y 1.66 ml de una disolución 2M en THF (3.32 mmol, 2.1 equiv) de cloruro de alilmagnesio fue añadida lentamente a la suspensión agitada a 0 °C.. Al completar la adición, la mezcla era de color marrón oscuro. Se retiró el baño frío, y se continuó al agitación durante 15 min. A continuación fue transferida sobre una suspensión del ligando **L8** agitada a -78 °C. El baño frío se retiró transcurridos 10 min. Se continuó la agitación durante 50 min, y la solución púrpura oscura resultante fue tratada con 5 ml de MeOH. Se eliminaron los componentes volátiles bajo vacío, quedando un aceite marrón que fue extraído con hexano (3 x 30 ml). La evaporación de los extractos combinados dejó 470 mg (88%) de un residuo espumoso de color amarillo, compuesto casi exclusivamente por la dihidropiridina **M40**. Una porción de 0.10 g de este producto fue disuelto en THF, y esta disolución fue expuesta a la atmósfera y agitada durante 1 h con una cantidad catalítica de CrO_3 (ca. 10 mg, 10 mol %) y 1 g de K_2CO_3 a temperatura ambiente. El disolvente y los volátiles fueron eliminados bajo presión reducida. El ligando **L40** fue disuelto en 20 ml de hexano. Tras filtrar y evaporar el disolvente se obtuvo el producto como un sólido de color amarillo. Rdto: 0.082 g. 72 %.

L40. Peso molecular: 521,79 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(C=N) = 1644, 1592, 1554\ cm^{-1}$

RMN de 1H (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ 1.14 (d, 12H, $^3J_{HH}=6.6$ Hz, $CHMe_2$), 1.16 (d, 12H, $^3J_{HH}=6.9$ Hz, $CHMe_2$), 2.25 (s, 6H, $CH_3C=N_{Ar}$), 2.76 (sept, 4H, $^3J_{HH}=6.6$ Hz, $CHMe_2$), 3.56 (d, 2H, $^3J_{HH}=6.6$ Hz CH_2), 5.18 (m, 2H, $CH=CH_2$), 6.05-5.99 (m, 1H $CH=CH_2$), 7.17-7.04 (m, 6H, CH), 8.30 (s, 2H, 3,5- $CH_{ar}(py)$);

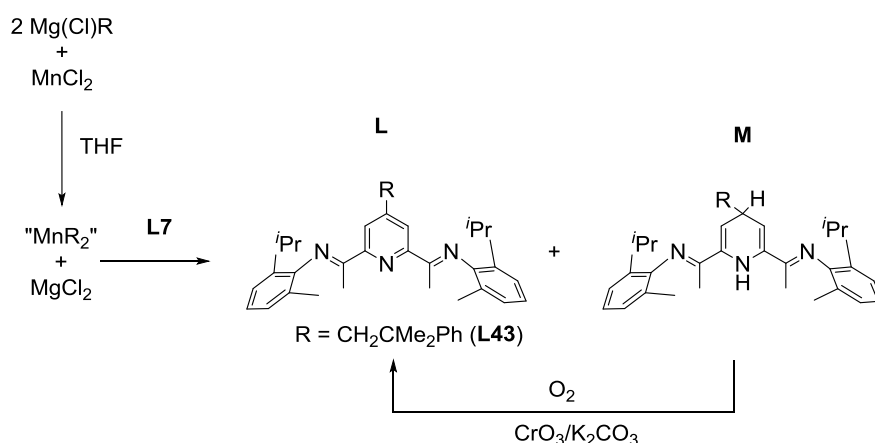
RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 75 MHz): δ 17.6 (s, $CH_3C=N_{Ar}$), 23.3, 22.5 (s, $CHMe_2$), 28.5 (s, $CHMe_2$), 40.1 (s, $CH_2CH=CH_2$), 117.7 (s, $CH_2CH=CH_2$), 122.56 (s, C_{ar}), 123.3 (s, C_{ar}), 135.6 (41.2 (s, $CH_{2(benc)}$), 122.7 (s, $m-CH_{ar}$), 123.2 (s, $p-CH_{ar}$), 124.0 (s, 3- $CH_{ar}(py)$), 126.4 (s, $p-CH_{ar}(Ph)$), 128.5 (s, $o-CH_{ar}(Ph)$), 129.0 (s, $m-CH_{ar}(Ph)$), 135.6 (s, $CH_2CH=CH_2$), 136.1 (s, C_{ar}), 146.7 (s, C_{ar}), 150.5 (s, C_{ar}), 155.6 (s, C_{ar}), 167.4 (s, $CH_3C=N_{Ar}$).

Datos espectroscópicos de **M40**

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{H-N})$ 3377 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=N})$ 1644, 1592, 1559 cm^{-1}

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 500 MHz): δ 1.01 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.03 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.08 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 1.84 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C=N}_{\text{Ar}}$), 2.39 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz CH_2), 2.59 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 2.62 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, CHMe_2), 3.6 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, 4- $\text{CH}(\text{py})$) 5.10-5.11 (m, 2H, CH=CH_2), 5.12-5.14 (m, 2H, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{py})$); 5.87-5.92 (m, 1H, CH=CH_2), 6.92-7.01 (m, 6H, CH), 8.33 (bs, 1H, N-H).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 15.5 (s, $\text{CH}_3\text{C=N}_{\text{Ar}}$), 22.6 (s, CHMe_2), 23.1 (s, CHMe_2), 28.2 (s, CHMe_2), 35.6 (s, 4-C(py)), 43.9 (s, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 104.3 (s, 3,5-C(py)), 116.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 122.7 (s, C_{ar}), 123.0 (s, 3,5-C(py)), 123.3 (s, C_{ar}), 135.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 135.9 (s, C_{ar}), 137.3 (s, C_{ar}), 145.9 (s, C_{ar}), 159.14 (s, $\text{CH}_3\text{C=N}_{\text{Ar}}$).

Preparación de **L43**

Sobre una suspensión de MnCl_2 (187 mg, 1.48 mmol) en 20 ml de THF a -78°C , se añaden 2.43 ml de una disolución 1.3 M de $(\text{PhCMe}_2\text{CH}_2)\text{MgCl}$ en Et_2O (3.16 mmol, 2.1 equiv.). El color de la mezcla de reacción pasa de rosado a verde pálido. Tras agitar durante 10 minutos a la misma temperatura, se retira el baño frío y se deja alcanzar la temperatura ambiente de una forma gradual. El color de la mezcla cambia de manera gradual hasta un tono marrón. Se continúa la agitación durante 10-15 min a la

temperatura ambiente. El color final es marrón pálido. La disolución resultante, que contiene el reactivo " $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$ " fue transferida sobre una suspensión del ligando **L7** (580 mg, 1.19 mmol), que se agita en THF a -78°C . La mezcla resultante cambia a marrón oscuro instantáneamente. Se mantiene en agitación a esta temperatura durante 10 min. De nuevo se retira el baño y se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente de forma progresiva, observándose que el color evoluciona de marrón oscuro a púrpura tras 90 min. Al cabo de este tiempo, se añade un exceso (8-10 ml) de MeOH. Los componentes volátiles de la mezcla se eliminan bajo vacío y el aceite anaranjado resultante se extrae con 3 x 25 ml de hexano y 2 x 20 ml de tolueno, dejando un residuo sólido de color marrón pálido. La disolución se lleva a sequedad, dejando un aceite anaranjado (0.65 g, 89 %) que se identifica como una mezcla 1:2 de las correspondientes piridina y dihidropiridina (**L** y **M** en el esquema). El aceite se vuelve a disolver en THF, y la disolución se agitó al aire con una cantidad catalítica de CrO_3 (ca. 10 mg, 10 mol %) y 1.5 g de K_2CO_3 durante 1 h a temperatura ambiente. El disolvente y los volátiles fueron eliminado bajo vacío y el ligando **L43** fue extraído en hexano (2x 15 ml). Se aisló como un sólido amarillo después de filtrar y evaporar el disolvente. Rdto: 0.52 g, 71 %.

L43. Peso molecular: 557.83 g/mol

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1643, 1619, 1591, 1555 \text{ cm}^{-1}$

RMN de ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): δ 1.10 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}=5.4 \text{ Hz}$, CHMe_2), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}=5.4 \text{ Hz}$, 6 H), 1.17 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.95 (s, 6 H, $\alpha\text{-CH}_3$), 2.24 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}_{\text{Ar}}$), 2.72 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}}=5.4 \text{ Hz}$, CHMe_2), 3.00 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 6.99-7.28 (m, 11 H, $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$ y $\text{CH}_{\text{ar(neof)}}$), 7.95 (s, 2H, $m\text{-CH}_{(\text{py})}$);

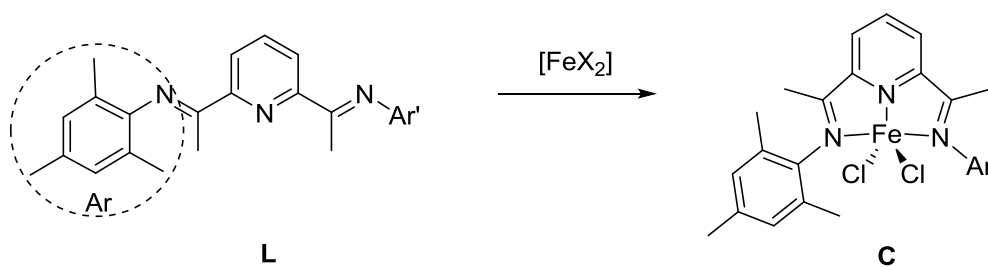
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 75 MHz): δ 17.1 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 18.4 (Me_{ar}), 23.1, 23.4 (s, CHMe_2), 28.5 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 29.3 (s, CHMe_2), 39.1 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 50.8 (s, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 123.4 (s, 3,5- CH_{ar}), 124.2 (s, 4- CH_{ar}), 125.3 (s, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar(py)}}$), 126.1 (s, 4- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 127.9 (s, 2,6- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 128.3 (s, 3,5- $\text{CH}_{\text{ar(Ph)}}$), 136.6 (s, C_{ar}), 147.8 (s, C_{ar}), 147.9 (s, $\text{C}_{\text{ar(py)}}$), 148.9 (s, C_{ar}), 154.6 (s, $\text{C}_{\text{ar(py)}}$), 167.4 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$).

Procedimiento General.

Sobre una suspensión del precursor de Fe correspondiente (1 eq) en 20 ml de THF, se añade lentamente una disolución del ligando correspondiente (1.1 eq) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color amarillo claro a un color intenso, el cual varía dependiendo de la naturaleza del ligando. El rápido cambio de color se ve acompañado con la aparición de un precipitado del mismo color. Se agita 12 h. a la temperatura ambiente. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava con 20 ml de eter dietílico y 20 ml de hexano y se seca bajo vacío. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 5.

*Preparación de **C4***

En un matraz de 3 bocas de 1 litro se prepara una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (19.78 gramos, 99.5 mmoles) en 150 ml de THF. En un matraz de 0.5 litros, se disuelven 48.57 gramos (110 mmoles) del ligando **L4** en 190 ml de THF. Se adiciona lentamente la disolución del ligando sobre el $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y la mezcla cambia rápidamente de color, al tiempo que precipita un sólido de color verde intenso. Se lava el matraz del ligando con 10 ml de THF que se adicionan a la mezcla de reacción. Se agita 24 h a la temperatura ambiente. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava 3 veces con 150 ml de eter dietílico y se seca bajo vacío 2 días a t.a. y 24 horas a 40 °C. Rdto.: 99 %. Datos analíticos y espectroscópicos: véase Tabla 5.

[III].3.2. Complejos FeX₂(BIP) con ligandos BIP no simétricos con Ar ≠ Ar' ***Tabla 6.** Relación de complejos no simétricos, rendimientos y pesos moleculares.

Comp.	Lig.(L)	Ar'	[FeX ₂] ^a	Esc. /Rto. ^b	PM (g/mol)	Tabla Anal. y Espec. ^(c)	Tabla RMN ^(d)
C17	L17		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	1.4 / 93	496.25	I-2	I-D
C18	L18		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	0.8 / 78	510.28	I-2	I-D
C19	L19		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	2 / 90	536.32	I-2	I-D
C20	L20		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	1.4 / 77	532.29	I-2	I-D
C21	L21		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	2.5 / 91	546.31	I-3	I-D
C22	L22		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	0.8 / 60	524.31	I-3	I-D
C23	L23		FeCl ₂ (H ₂ O) ₄	1 / 82	558.32		
C24	(e)		(e)	1.3 / 35	550.22	I-3	I-D
C25	(e)		(e)	0.5 / 36	510.28	I-3	I-D
C26	(e)		(e)				
C41	(e)		(e)	1.6 / 80	608.47	I-3	
C42*	(e)		(e)	0.8 / 23		I-3	

(*) Ar = mesitilo en todos los casos excepto **C42**, en el que es 2,6-diisopropilfenilo. (a) Compuesto precursor.
 (b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH₂Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹).
 (d) Tabla datos de RMN de ¹H. (e) Preparado por el método plantilla (ver sección [III].3.7).

Procedimiento general

Sobre una suspensión de FeCl₂·4H₂O (1 eq) en 20 ml de THF, se añade lentamente una disolución del ligando correspondiente (1.1 eq) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color amarillo claro a un color intenso. El rápido cambio de color se ve acompañado con la aparición de un precipitado del mismo color. Se agita 24 h. a la t.a. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava con 10 ml de hexano y se seca bajo vacío. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 6.

[III].3.3. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP que presentan sustituyentes α -imino distintos de Me.

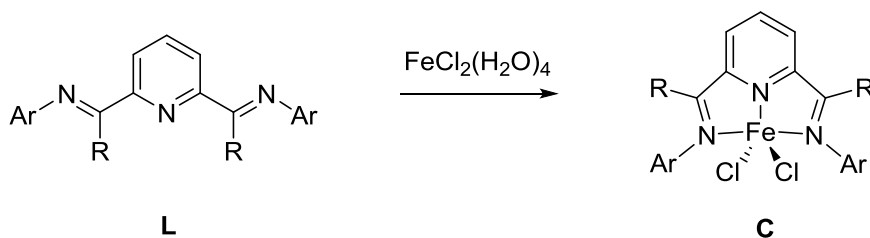


Tabla 7. Relación de complejos con $\text{R} \neq \text{Me}$, rendimientos y pesos moleculares.

Comp.	Lig.(L)	R	Ar	Esc. /Rto. ^a	PM(g/mol)	Tabla Anal. Y Espec. ^b	Tabla RMN ^c
C27	L27	H		0.7 / 79	524.31	I-4	I-E
C28^d	L28	<i>n</i> -Bu		6.0 / 98	652.48	I-4	I-E
C29	L29	<i>n</i> -Bu		1.5/ 77	636.52	I-4	I-E
C30	L30	<i>n</i> -Bu		1.0 / 65	692.63	I-4	I-E

(a) Escala (mmol) / Rendimiento (%). (b) Datos de análisis, μ_{eff} (m. B.), UV-Vis (CH_2Cl_2), IR (cm^{-1}). (c) Tabla de datos de RMN de ^1H . (d) Preparado también por el método plantilla (ver sección [III].3.6).

Procedimiento General

Sobre una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 - 50 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del ligando (1.1 equivalentes) en 35 - 50 ml de THF a la temperatura ambiente. El color de la mezcla cambia inmediatamente a verde intenso. Se continúa la agitación durante 24 h y la disolución se filtra para eliminar el FeCl_2 que no ha reaccionado. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le añaden 20 ml de hexano y se agita durante 10 min, observándose la aparición de un precipitado de color verde o azul. La disolución se filtra y el sólido se seca bajo vacío. Los compuestos **C28** y **C29** se han obtenido en forma de 2 isómeros en proporción 60:40 y 50:50, respectivamente. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 7.

[III].3.4. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP que presentan sustituyentes ω -alcoxialquilo o ω -hidroxialquilo en la función imina.

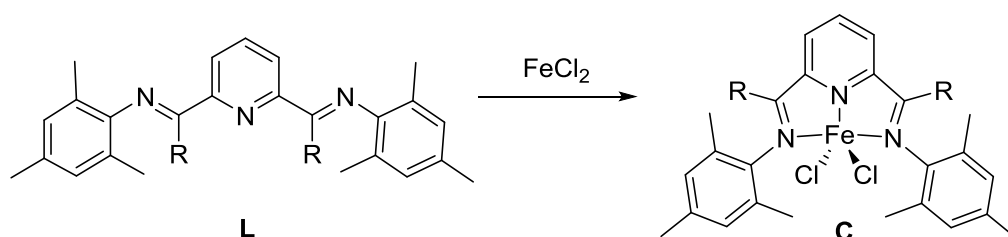


Tabla 8. Relación de complejos, rendimientos y pesos moleculares

Comp.	Lig.(L)	R	Esc. /Rto. ^a	PM(g/mol)	Tabla Anal. y Espec. ^b	Tabla RMN ^c
C33	L33	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiEt}_3$	3.4 / 71	840.93	I-4	I-F
C34	L34	$(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2\text{-}t\text{-Bu}$	1.8 / 84	840.93	I-4	I-F
C35	L35	$(\text{CH}_2)_4\text{OSiEt}_2\text{-}i\text{-Pr}$	2.5 / 83	770.29	I-4	I-F
C36	L36	$(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_2\text{-}t\text{-Bu}$	0.5/ 58	742.24	I-4	I-F
C37	L37	$(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	2.5 / 61	611.18	I-4	I-F

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (c) Tabla datos de RMN de ^1H

Procedimiento General

Sobre el FeCl_2 anhidro, se añade gota a gota una disolución que contiene el ligando correspondiente (1 equiv) en 20 - 40 ml de THF a la temperatura ambiente. El color de la mezcla cambia inmediatamente a verde intenso. Se agita a dicha temperatura durante 24 h y la disolución se filtra para eliminar el FeCl_2 que no ha reaccionado. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le añaden 20 ml de hexano y se agita durante 10 min, observándose la aparición de un precipitado de color verde. La disolución se filtra y el sólido se seca bajo vacío. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase Tabla 8.

[III].3.5. Complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$ y $\text{CoX}_2(\text{BIP})$ con ligandos BIP modificados en el anillo central de piridina.

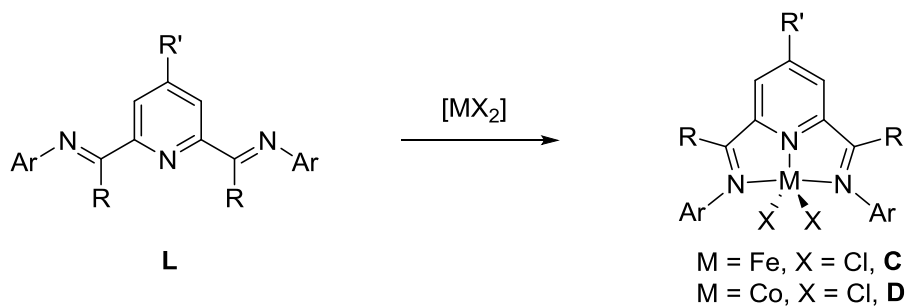


Tabla 9. Relación de complejos, rendimientos y pesos moleculares

Comp.	L	Ar	R'	$[\text{MX}_2]^a$	Esc. /Rto. ^b	PM (g/mol)	Tabla Anal. y Espec. ^c	Tabla RMN ^d
C8	L8		H		Véase Tabla 5			
C38	L38		$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$	$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.2 / 85	740.67	I-5	I-G
C39	L39		CH_2Ph	$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	1.0 / 45	698.59	I-5	I-G
C40	L40		$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.8 / 40	648.53	I-5	I-G
C43	L43		$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$	$\text{FeCl}_2(\text{DME})$	0.6/50	712,67	I-5	I-H
D8⁹	L8		H	CoCl_2	3.1 / 91	611.55	I-5	I-A
D38	L38		$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$	CoCl_2	1.0 / 58	743.76	I-5	I-G
D39	L39		CH_2Ph	CoCl_2	0.8 / 46	701.68	I-5	I-G
D40	L40		$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CoCl_2	0.9 / 54	651.62	I-5	I-G

(a) Compuesto precursor. (b) Escala (mmol)/rendimiento (%). (c) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (d) Tabla datos de RMN de ^1H

*Preparación de **C38**, **C39**, **C40***

Sobre una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 eq) en 10 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del ligando **BIP**²³ correspondiente (1.1 eq), en 10 ml de THF a temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color, que se ve acompañado por la aparición de un precipitado de color intenso. Se agita 12 h a temperatura ambiente. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava con 10 ml de éter dietílico y 10 ml de hexano y se seca bajo vacío. En el caso del compuesto **C40**, la reacción se realiza en éter dietílico para que precipite directamente en el medio de reacción. La disolución se filtra y el sólido se lava con 10 ml de éter dietílico y 10 ml de hexano, y seguidamente el producto azul se extrae con 10 ml de CH_2Cl_2 . La disolución resultante se filtra por celita y se lleva a sequedad durante 12 horas. Los rendimientos, datos analíticos y espectroscópicos se recogen en las Tablas correspondientes, véase la Tabla 9.

*Preparación de **D8***

Sobre una suspensión de color azul de CoCl_2 (0.129 g, 1 mmol) en 10 ml de THF, se añade lentamente una disolución del ligando (0.53 g, 1.1 mmol) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color azul claro a naranja oscuro, y el sólido azul va desapareciendo hasta que se disuelve. A medida que pasa el tiempo, va apareciendo un precipitado marrón. Se agita 12 h. a la temperatura ambiente. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava 3 veces con 20 ml de hexano y se seca bajo vacío. Para los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto, véase la Tabla 9.

*Preparación de **D38**, **D39** y **D40***

Sobre una suspensión de CoCl_2 (1 eq) en 10 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del derivado piridina-diimina correspondiente (1.1 eq), en 10 ml de THF a temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color, que se ve acompañado por la aparición de un precipitado de color marrón. Se agita 24 h a temperatura ambiente. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava con 10 ml de hexano y se

seca bajo vacío. En el caso del compuesto **D40**, la reacción se realiza en eter dietílico para que precipite. La disolución se filtra y el sólido se lava con 10 ml de eter dietílico y 10 ml de hexano, y seguidamente el producto azul se extrae con 10 ml de CH_2Cl_2 . La disolución resultante se filtra por celita y se lleva a sequedad durante 12 horas. Para los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto, véase la Tabla 9.

Preparación de **C43**

Sobre una suspensión de color blanco de FeCl_2 (dme) (96 mg, 0.57 mmol) en 10 ml de hexano, se añade gota a gota una disolución amarilla del ligando **L43** (349.74 mg, 0.627 mmol), en 10 ml de hexano a temperatura ambiente. La mezcla cambia lentamente a color verde, y al cabo de las horas torna a azul intenso acompañado de un precipitado de color blanco. Se agita 12 h a la misma temperatura. Se elimina el disolvente de la mezcla bajo vacío. El producto se extrae con 20 ml de CH_2Cl_2 quedando trazas de FeCl_2 (dme) insoluble separadas en la filtración. Se elimina el CH_2Cl_2 de la disolución bajo vacío, se lava con dietil éter (2 x 20 ml) y hexano (2 x 20 ml). El producto azul se recrystaliza de una mezcla CH_2Cl_2 /hexano en proporción 4/1 y precipita con suficiente pureza analítica tras 15 días a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (45.5 mg). Tras eliminar el disolvente a vacío, se obtiene una segunda fracción de producto (145.5 mg). Rdto: azul (191 mg) 50 %. El espectro de RMN de ^1H de este producto corresponde a una mezcla 1:1 de los isómeros *anti* y *syn*. Por recrystalización desde una mezcla CH_2Cl_2 /hexano 1:1 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo una muestra que contenía principalmente el isómero *syn* (**C43s**), véase la Tabla 9.

[III].3.6. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con estructura simétrica por métodos “plantilla”

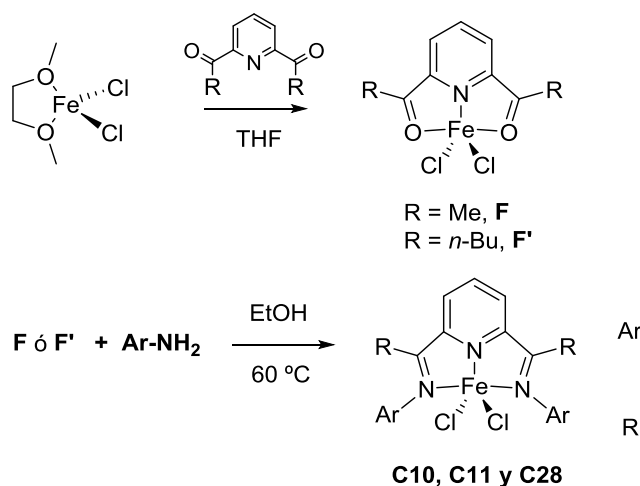


Tabla 10. Relación de complejos simétricos preparados por método plantilla., rendimientos y pesos moleculares

Comp.	R'	Ar	Esc. /Rto. ^a	PM (g/mol)	Tabla Anal. y Espec. ^b	Tabla RMN ^c
C10	Me		4.1 / 10	537.09	I-2	I-B
C11^d	Me		107.1 / 90	565.14	I-2	I-B
C28	<i>n</i> -Bu		5.7 / 77	568.32	I-4	I-E

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (c) Tabla datos de RMN de ^1H . (d) preparado también a partir del ligando **L11** (Sección [III].3.1.)

Preparación de **F**

En la cámara seca, un matraz con 3 bocas y de 0.5 litros de capacidad se carga con 23.54 g. (140 mmoles) de FeCl_2 DME guardado en la cámara seca y un agitador agitador magnético en forma elíptica de grandes dimensiones. Se cierra una de las bocas con una llave para la entrada de nitrógeno y las otras dos con tapones. Una vez fuera el matraz de la cámara seca, se suspende el sólido blanco en 120 ml de CH_2Cl_2 y

se adicionan 27.4 g (168 mmol, 1.2 eq) de 2,6-diacetilpiridina disueltos en 80 ml de CH_2Cl_2 , adquiriendo la mezcla color morado. Se agita durante 24 horas, y transcurrido este tiempo se deja decantar. Se filtra con cánula de transferencia y el producto morado se lava 2 veces con 100 ml de CH_2Cl_2 . Una vez filtrado, el producto se seca bajo vacío durante 2 días y se guarda en la cámara seca. Rdto: 30.94 g, 76.5 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para **F**:

Peso molecular: 289.92 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (MeOH), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-6

RMN de ^1H : No ofrece información

*Preparación de **F'***

Sobre 1.4 g (6.4 mmol) de FeCl_2 DME suspendidos en 20 ml de THF, se añade gota a gota una disolución del ligando (2.02 g, 7 mmol) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. El color de la mezcla cambia inmediatamente a violeta intenso. Se continua la agitación durante 3 días y la disolución se filtra para eliminar el FeCl_2 que no ha reaccionado. Se elimina el disolvente bajo presión reducida y al residuo resultante se le lava con eter y hexano La disolución se filtra y el sólido se seca bajo vacío. Rdto: 1.24 g, 52 %.

Datos analíticos y espectroscópicos para **F'**:

F': Peso molecular: 374.08 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (MeOH), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-6

RMN de ^1H : Espectros en CD_2Cl_2 poco informativos.

Preparación de C10

Se adicionan 0.6 ml de la 2 cloro, 6 metil anilina (4.1 mmol, 3.5 equivalentes) sobre una suspensión de **F** (0.345 g, 1.2 mmol) en 20 ml de EtOH. La mezcla se calienta a 60 °C durante 48 h. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se filtra y el sólido de color azul resultante se lava con 30 ml de eter dietílico, con 20 ml de EtOH y con 20 ml de hexano. Rdto 0.055 g, 10 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 10.

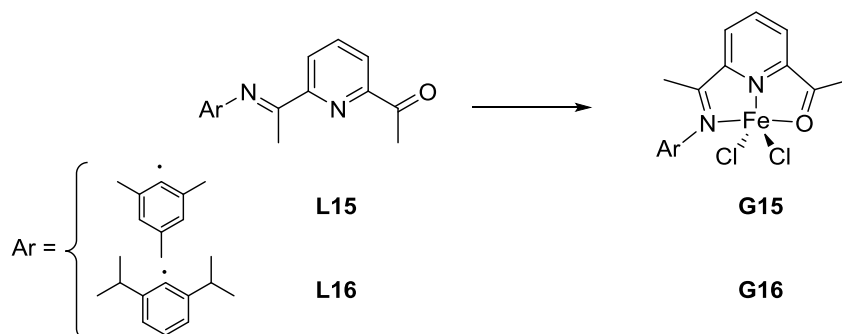
Preparación de C11

En un matraz con 3 bocas y de 1 litro de capacidad se pesan 30.94 g (107.1 mmoles) de **F** almacenado bajo atmósfera inerte y con un agitador magnético grande. Dos de las bocas se tapan con septum (sub-seal) y la tercera con una llave de nitrógeno. Bajo atmósfera inerte, se añaden 100 ml de EtOH previamente desoxigenado en una probeta. La anilina se tritura con un mortero y se pasa a un matraz, en el que se desoxigena bajo corriente de gas inerte. Esta anilina se disuelve en 200 ml de EtOH (se calienta si hace falta) y se adiciona sobre el compuesto **F** a t.a. En la boca central del matraz de reacción se coloca un condensador y la boca lateral se tapa con un tapón de vidrio. La mezcla se agita a 85 °C durante 36 horas, tras los cuales se enfría y se decanta. Parte del líquido se separa primero por cánula y el resto se filtra por cánula filtrante. El sólido se lava primero con 150 ml de EtOH, y 2 veces más con 100 ml de eter dietílico. Se seca durante 2 días homogeneizando el sólido de vez en cuando. Rdto. 54.17 g, 90 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 10.

Preparación de C28

Se adicionan 0.9 g de la 2 metil-naftilanilina (5.7 mmol, 4 equivalentes) sobre una suspensión rojiza de **F'** (0.54 g, 1.44 mmol) en 20 ml de EtOH. La mezcla se calienta a 45 °C durante 7 días. Transcurrido ese tiempo, la mezcla de color verde se lleva a sequedad y el sólido de color verde resultante se lava con 3x30 ml de eter dietílico, y se seca bajo vacío. Rdto 0.73 g, 77 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 10.

[III].3.7. Síntesis de complejos $\text{FeCl}_2(\text{BIP})$ con estructura no simétrica por métodos “plantilla”



Preparación de **G15**

Sobre una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9.08 g, 45.7 mmol) en 100 ml de THF preparada en una matraz de 1 litro y de 3 bocas, se añade gota a gota una disolución de **L15** (13.24 g, 47.22 mmol) en 130 ml de THF preparada en un matraz de 0.5 litros, agitada a la temperatura ambiente. La mezcla tiene un color azul oscuro y se observa la formación de un precipitado del mismo color. Tras agitar toda la noche a la temperatura ambiente, la disolución se filtra y el sólido obtenido se lava con 100 ml de eter y con 100 ml de hexano y se seca bajo vacío durante 48 horas. Rdto 18.5 g, 99 %.

G15 Peso molecular: 407.12 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-6

RMN de ^1H : Tabla I-C

Preparación de **G16**

Sobre una suspensión de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.129 g, 0.65 mmol) en 10 ml de THF, se añade lentamente una disolución de **L16** (0.24 g., 0.74 mmol) en 10 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla cambia rápidamente de color amarillo claro a un color azul intenso. El rápido cambio de color se ve acompañado con la aparición de un precipitado del mismo color. Se agita 12 h. a la temperatura ambiente. La disolución se filtra, y el sólido obtenido se lava con 20 ml de eter dietílico y 20 ml de hexano y se seca bajo vacío. Rdto 99% 0.291 g.

G16 Peso molecular: 449.19 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-6

RMN de ^1H : Tabla I-C

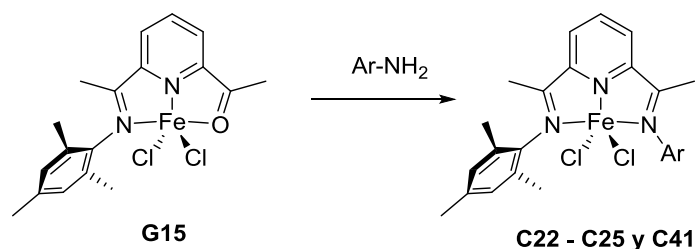


Tabla 11. Relación de complejos no simétricos preparados por método plantilla., rendimientos y pesos moleculares

Comp.	Ar	Esc. /Rto. ^a	PM (g/mol)	Tabla Anal. y Espec. ^b	Tabla RMN ^c
C22		51/ 97	523.12	I-3	I-D
C23		1 / 82	557.11	I-3	I-D
C24		1.3 / 35	550.23	I-3	I-D
C25		0.7 /36	510.28	I-3	I-D
C41		1.96 / 80	608.13	I-3	I-D

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}). (c) Tabla datos de RMN de ^1H .

Preparación de **C22**

Sobre una suspensión de **G15** (20.8 g, 51 mmol) en 150 ml de clorobenceno seco preparada en un matraz de 3 bocas, se añaden 14.89 ml (102 mmol) de la 2-ⁱPr-anilina. La mezcla se agita 6 días a 55 °C. Tras este tiempo se separa la fase líquida mediante la utilización de filtro de cánula, y el sólido azul se lava con 2 x 50 ml de eter dietílico y 50 ml de hexano, se vuelve a filtrar, y se seca bajo vacío durante 3 días. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de C23

Sobre una disolución del **G15** (0.407 g, 1 mmol) en 25 ml de 1,2-dicloroetano, se añade gota a gota otra disolución de la 2-aminobifenilo (0.338 g, 2 mmol) en 10 ml del mismo disolvente. La mezcla de color verde oscuro, se agita 3 días a la temperatura ambiente, y 2 días a 40 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava con 15 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de C24

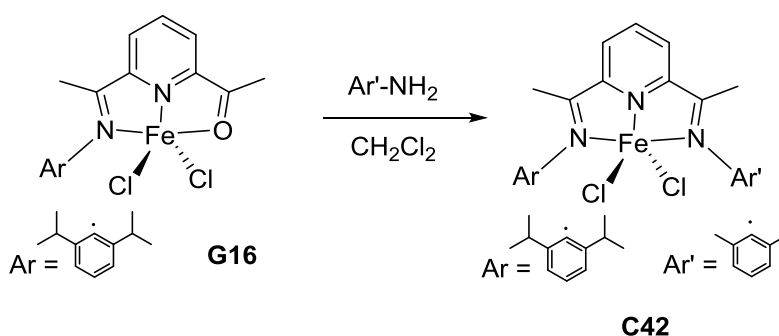
Sobre una disolución del **G15** (0.524 g, 1.3 mmol) en 15 ml de diclorometano, se añade gota a gota la 2-trifluorometilanilina (6.5 mmol). La mezcla de color verde oscuro, se agita 2 días a 60 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido azul resultante se lava con 15 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de C25

Sobre una disolución del **G15** (0.284 g, 0.7 mmol) en 30 ml de diclorometano, se añade gota a gota la 2,5-dimetilanilina (1.4 ml). La mezcla de color verde oscuro, se agita 3 días a la temperatura ambiente, y 2 días a 40 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava con 15 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de **C41**

Sobre una disolución del **G15** (0.800 g, 1.96 mmol) en 35 ml de diclorometano, se añade gota a gota otra disolución de la 2-iodoanilina (0.861 g, 3.93 mmol) en 20 ml del mismo disolvente. La mezcla de color verde oscuro, se agita 3 días 55 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava 2 x 15 ml de éter dietílico y 2x 15 ml de hexano, se filtra, y se seca bajo vacío. Rdto: 0.950 g, 80 %. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 11.

Preparación de **C42**

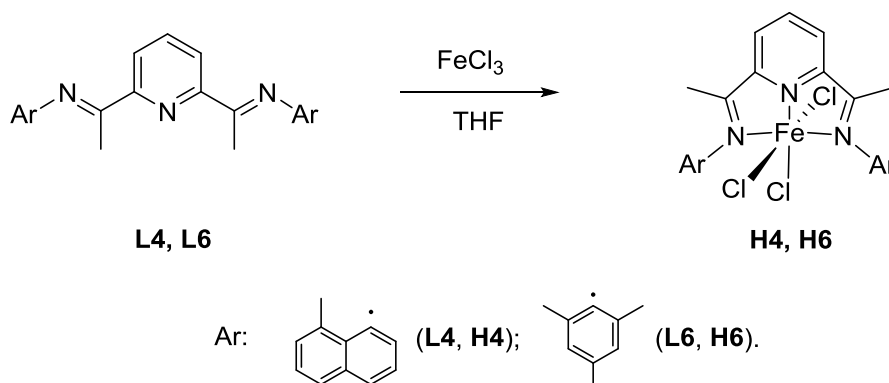
Sobre una disolución del **G16** (0.351 g, 0.78 mmol) en 10 ml de 1,2-diclorometano, se añade gota a gota la 2-6 dimetil anilina (0.9 ml, 7.8 mmol). La mezcla de color azul, se agita 3 días a 55 °C. Tras este tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido verde resultante se lava 2 veces con 20 ml de éter dietílico, se filtra, y se seca bajo vacío. Rdto: 0.100 g, 23%.

C42 Peso molecular: 552.36 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}): Tabla I-3

RMN de ^1H : Tabla I-D

[III].3.8. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP: Síntesis de complejos FeCl₃(BIP)



Preparación de **H4**

Sobre 0.648 g (4 mmol) de FeCl₃ anhidro en 20 ml de THF, se adiciona una disolución del ligando **L4** (1.980 g, 4.5 mmol) en 15 ml de THF. La mezcla de color marrón oscuro se deja agitando durante 12 horas. Tras este tiempo se filtra la suspensión y el sólido se lava 3 x 20 ml de éter. El producto de color marrón oscuro se seca bajo vacío. Rdto. 2.050 g, 85 %

H4 Peso molecular: 603.77 g/mol

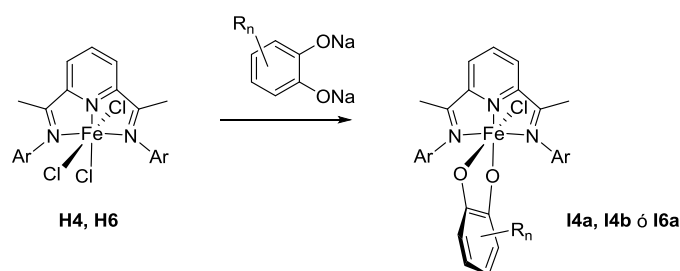
Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH₂Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹): Tabla I-6

Preparación de **H6**

Sobre 0.85 g (5.2 mmol) de FeCl₃ anhidro en 20 ml de THF, se adiciona una disolución del ligando (2.25 g, 5.7 mmol) en 15 ml de THF. La mezcla de color marrón oscuro se deja agitando durante 3 horas. Tras este tiempo la suspensión se separa y el sólido se lava 2 x 30 ml de éter. El producto de color marrón oscuro se seca bajo vacío. Rdto. 2.570 g, 88 %

H6 Peso molecular: 559.76 g/mol

Análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH₂Cl₂), IR (nujol, cm⁻¹): Tabla I-6

[III].3.9. Complejos de Fe(III) con ligandos BIP y ligandos catecolato**Tabla 12.** Relación de complejos catecolato de Fe(II), rendimientos y pesos moleculares

Comp.	Ar	Catec.	Esc. /Rto. ^a	PM (g/mol)	Tabla Anal. y Espec. ^b
I4a			1.2 / 33	743.29	I-6
I4b			1.2 / 63	603.50	I-6
I6a			1.2 / 75	699.28	I-6

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Tabla datos de análisis, μ_{eff} (m.B), UV-visible (CH_2Cl_2), IR (nujol, cm^{-1}).

Preparación de I6a

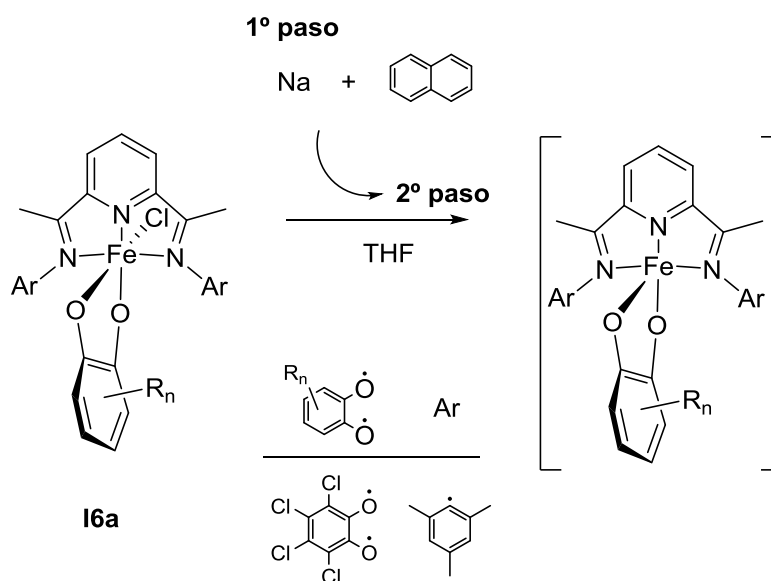
Sobre 0.075g (3.12 mmol) de HNa, se adiciona una disolución del tetraclorocatecol (0.297 g, 1.2 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de color marrón claro se calienta a 60°C durante 5 horas. Tras este tiempo la suspensión se centrifuga y la disolución se añade gota a gota sobre una suspensión del complejo **H6** (0.672 g, 1.2 mmol) en 20 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla se agita a esta temperatura durante 12 horas cambiando el color paulatinamente hacia violeta oscuro. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido resultante se extrae con 35 ml de CH_2Cl_2 , se filtra y se añade hexano hasta turbidez. Tras enfriar a -30°C, se obtiene el compuesto **I6a** como un sólido cristalino de color negro. Rdto: 0.660 g, 75%. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 12.

*Preparación de **I4a***

Sobre 0.075g (3.12 mmol) de HNa, se adiciona una disolución del tetraclorocatecol (0.297 g, 1.2 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de color marrón claro se calienta a 60°C durante 5 horas. Tras este tiempo la suspensión se centrifuga y la disolución se añade gota a gota sobre una suspensión del complejo **H4** (0.725 g, 1.2 mmol) en 20 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla se agita a esta temperatura durante 12 horas cambiando el color paulatinamente hacia violeta oscuro. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido resultante se lava con 2 x 20 ml de hexano y se extrae con 35 ml de CH₂Cl₂, se elimina el disolvente bajo presión reducida y se lava con 3 x 20 ml de éter. Tras secar a vacío se obtiene el compuesto **I4a** como un sólido de color negro. Rdto: 0.591 g, 63%. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 12.

*Preparación de **I4b***

Sobre 0.075g (3.12 mmol) de HNa, se adiciona una disolución del 2,4 dterbutilcatecol (0.266 g, 1.2 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de color marrón claro se calienta a 60°C durante 4 horas. Tras este tiempo la suspensión se centrifuga y la disolución azul celeste se añade gota a gota sobre una suspensión del complelejo **H4** (0.725 g, 1.2 mmol) en 20 ml de THF a la temperatura ambiente. La mezcla se agita a esta temperatura durante 12 horas cambiando el color paulatinamente hacia azul oscuro. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente bajo presión reducida y el sólido negro resultante se lava con 2 x 20 ml de hexano y se extrae con 2x40 ml de CH₂Cl₂, se elimina el disolvente bajo presión reducida y se lava con 2x 30 ml de hexano. Tras secar a vacío se obtiene el compuesto **I4b** como un sólido de color negro. Rdto: 0.297 g, 33%. Datos analíticos y espectroscópicos, véase Tabla 12.

[III].3.10. Reducción de complejo catecolato Fe(tetraclorocatecolato)(BIP)*Preparación de disolución de Naftaleno-Na 0.25 M*

Preparamos una disolución de naftaleno-Na (0.25 M). Para ello, sobre 0.184 g (8 mmol) de Na suspendidos en 20 ml de THF se adicionan 0.6 g (5 mmol) de naftaleno en estado sólido. Al cabo de una hora la suspensión transparente adquiere color intenso verde. Transcurrido ese tiempo, se filtra. Sobre una suspensión de **16a** (0.440 g, 0.6 mmoles) en 15 ml de THF se adicionan 2.4 ml de una disolución la disolución anterior (0.6 mmol, 0.25 M). La reacción cambia de color negro a color violeta. Se deja agitando 12 horas tras las cuales se lleva a sequedad bajo vacío. A continuación se extrae con 20 ml de CH₂Cl₂ y se le adicionan 5 ml de hexano. Se concentra y se deja precipitar en frío. El producto no se obtiene con suficiente pureza analítica. Datos espectroscópicos comentados en la sección

[III].3.11. Obtención de ligandos BIP por metátesis con piridina de los complejos $\text{FeX}_2(\text{BIP})$.

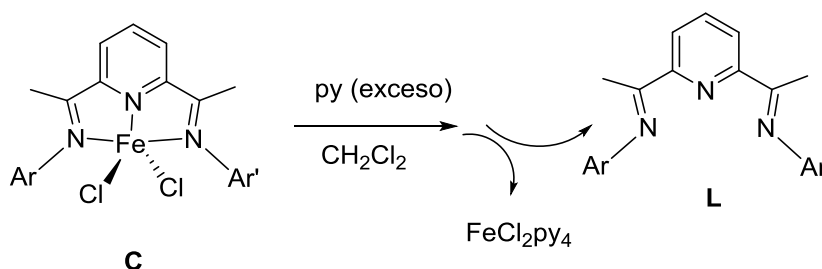


Tabla 13. Relación de ligandos obtenidos de Fe(II), rendimientos y pesos moleculares

C	Ar	Ar'	L	Esc. /Rto. ^a	PM de L (g/mol)	Datos RMN y Espec. ^b
C7			L7	0.1 / 81	425.61	Sección [I.2].1.1
C19			L19	0.1 / 94	409,57	Sección [I.2].1.2

(a) Escala (mmol)/rendimiento (%). (b) Datos de RMN de ^1H , ^{13}C , IR (nujol, cm^{-1}).

Obtención de **L7** por metátesis de **C7**

Sobre una disolución de **C7** en 10 ml de CH_2Cl_2 (0.055 g, 0.1 mmol) en agitación y a temperatura ambiente, se añaden gota a gota 0.3 ml (3.7 mmol) de py seca. El color azul inicial cambia a amarillo-verdoso. Transcurridos 15 minutos de agitación, la mezcla se lleva a seq y se seca a vacío durante 12 horas. A continuación, se extrae con 2 x 15 ml de hexano y se lleva la disolución a sequedad obteniendo el ligando **L7** como un sólido amarillo. Rdto: 0.034 g, 81 %.

Obtención de **L19** por metátesis de **C19**

Se usa el mismo procedimiento empleado para obtener **L7**. Se obtiene 0.030 g. (94 %) de **L19** como un sólido de color amarillo.

[III].4.- PREPARACIÓN DE COMPLEJOS CON DIFERENTE PROPORCIÓN DE ISÓMEROS

A continuación se describen los métodos seguidos para equilibrar y rectificar las mezclas de isómeros. A manera de ejemplo se describen los procedimientos seguidos para el complejo **C7**. Con los complejos **C7'** y **C29** se siguen procedimientos análogos.

a) Obtención de una mezcla en equilibrio de C7a y C7s (equilibrado): Una muestra de **C7a** (es decir, una muestra del complejo **C7** tal como precipita durante su síntesis) se disuelve en diclorometano, y la disolución se mantiene a la temperatura ambiente durante 24 h. El equilibrio se alcanza también al calentar la muestra a 40 °C durante 3 h. El RMN de ^1H del sólido obtenido al llevar la muestra a sequedad indica que es una mezcla 1:1 de **C7a** y **C7s**.

b) Rectificación de las mezclas de C7a y C7s. Una muestra de **C7** que contiene los isómeros **C7a/C7s** (1:1, 0.1 g, 0.18 mmol) se suspende en 10 ml de hexano en una ampolla con válvula de teflón, y sobre la mezcla agitada se añade poco a poco diclorometano, dejando de tanto en tanto decantar el sólido para observar el color del líquido. Cuando se añade aproximadamente el mismo volumen de diclorometano (unos 10 ml) se observa que la fase líquida presenta un tono ligeramente azulado (el complejo comienza a disolverse). Se cierra la ampolla y se continúa la agitación durante 3 días, al cabo de los cuales se filtra el sólido y se seca en vacío. Se toma una pequeña muestra para registrar su espectro de RMN en CD_2Cl_2 , que indica que el sólido contiene **C7s** prácticamente puro. El mismo procedimiento usando THF puro produce muestras puras de **C7a**.

[III].5.-PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO (Parte I de Resultados y Discusión)

a) Experimentos en heterogeneo soportado en SiO₂ de complejos de Fe(II) estabilizados con ligandos BIP (REPSOL).

Todos los experimentos de polimerización han sido llevados a cabo usando catalizadores soportados sobre SiO₂-MAO (15 mol % Al) en heptano, a 4 bar, en presencia de TIBA como “scavenger”, a 70 °C y 90 °C, en presencia y ausencia de 1-hexeno.

b) Experimentos en homogéneo con complejos de Fe(II) y Co(II) estabilizados con ligandos PBI modificados en el anillo central de la piridina (ISMAC)

Estos ensayos de polimerización se realizaron a la presión atmosférica (1.1 bar) y 30 °C, usando MAO como agente activador. Todos los experimentos se llevaron a cabo en un volumen de disolvente de 100 mL, con 4 μmol de catalizador y relación Fe/Al = 500. El sistema experimental estaba formado por una línea de vacío convencional con entrada alternativa de N₂ o etileno. La temperatura se reguló con un baño termostático de agua.

Se preparan disoluciones stock del catalizador y del cocatalizador (MAO sólido), pesando las cantidades necesarias en la cámara seca, y diluyéndolas en CH₂Cl₂ y tolueno, respectivamente. Estas disoluciones se mantienen bajo atmósfera de nitrógeno hasta el momento de la adición. Se desoxigena un matraz de dos bocas de 250 ml con agitador magnético, y un tubo de Schlenk graduado de 100 ml, el cual se usa para medir la cantidad de tolueno, recién destilado. Se trasvasa el tolueno desde el schlenk hasta el matraz de reacción a través de un tubo de transferencia. El disolvente se satura con etileno por sometiéndolo a tres ciclos consecutivos de vacío y gas, y agitando a continuación bajo atmósfera de etileno durante 30 minutos. A continuación se añaden de forma consecutiva los volúmenes adecuados de las disoluciones stock de cocatalizador y cocatalizador, usando para ello pipetas provistas de jeringas en su parte superior, mientras se mantiene la agitación a 1000 rpm. Las adiciones deben ser rápidas, y

separadas entre sí por un minuto para permitir que la mezcla se haga homogénea antes de añadir el segundo componente.

Transcurrido el tiempo prescrito para la reacción, se cierra la llave de paso del etileno y se abre el matraz adicionándole unos mililitros de etanol acidificado con HCl. La mezcla de reacción se transfiere sobre 250 mL de etanol acidificado en un vaso de precipitados. El matraz se lava con otros 150 mL de etanol acidificado para arrastrar los restos de polímero. La mezcla se deja agitando durante 12 horas, y se filtra por papel. El residuo filtrado se lava con etanol neutro y una vez se seca por succión. A continuación se completa el secado del producto en una estufa a 75 °C conectada a una bomba de vacío durante al menos 4 horas y se pesa.

III].6. PROCEDIMIENTO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO. (Parte 2 de Resultados y Discusión)

Las reacciones de polimerización de propileno se han llevado a cabo en un reactor de vidrio Büchi POLYCLAVE-BMD 300, termostatzado con baño circulatorio de agua-etilenglicol y provisto con una sonda interna PT-100 para el control de la temperatura. El reactor se carga con 100 ml de tolueno seco y desoxigenado. Entonces se conecta a la línea de polimerización de propileno, equipada medir el consumo de propeno. El baño circulatorio se fija a -10 °C y la temperatura interna del reactor se estabiliza a - 7°C. Entonces el reactor se carga y descarga en tres ciclos con propileno a una presión de 2.3 bares para retirar la atmósfera de nitrógeno y se agita a la misma presión hasta que cesa el consumo, lo que indica que el reactor está saturado de monómero. La polimerización se inicia tras la adición secuencial de la cantidad preestablecida de cocatizador (MMAO, 4 ml, 1.8 M en heptano) y el precatizador correspondiente (4 ml, 1.8 mM en CH₂Cl₂) a través de un puerto con septum. La temperatura interna y el consumo de monómero se miden de manera continua a lo largo del experimento. Una vez alcanzado el tiempo de reacción especificado, se finaliza la reacción añadiendo 10 ml de metanol acidificado. El contenido del reactor se vierte en una vaso de precipitados de 500 ml que contiene 250 ml de metano y la suspensión resultante se deja en agitación durante 12 h. El polímero se separa por filtración, se lava varias veces con etano y se seca primero bajo vacío y finalmente se deja a 100 ° C hasta que el peso adquiere un valor contante.

[III].7. ESTUDIOS CINÉTICOS.

Las reacciones de isomerización se siguieron por RMN de ^1H . Para realizar estas medidas, se prepararon muestras (4-6 mg) de los complejos (**C7a**, **C'7a**, **C29a** o **C10**) o ligandos (**L10**) en 0.6 ml de CD_2Cl_2 , y se colocaron en la sonda del espectrómetro, que previamente fue estabilizada a la temperatura deseada para la medida. Para una correcta medida, las muestras deben estar totalmente disueltas, siendo necesario en ocasiones filtrarlas. La temperatura real de la sonda, a la que tiene lugar el experimento, se determinó de manera independiente por medio de una muestra especial de calibrado (etilenglicol en DMSO). La muestra se estabilizó a la temperatura de la sonda durante 4-5 min antes de comenzar las medidas. A lo largo del experimento, se registran espectros de ^1H de manera regular, que proporcionan información sobre el cambio de las proporciones relativas de los isómeros. En general, el experimento se prolonga hasta que no se observan cambios, signo de que se ha alcanzado el equilibrio químico. Sin embargo, esto no siempre es posible, ya que en algunos experimentos el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio sería demasiado largo. Al final del experimento se comprueba el volumen de la muestra para tener un valor exacto de su concentración. Los espectros de RMN dinámicos obtenidos a diferentes temperaturas fueron simulados con el software gNMR.

[III].8. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

La caracterización de los polímeros obtenidos por Repsol-YPF se ha realizado en el Centro de Tecnología Repsol-YPF (GPC a baja temperatura y RMN) y en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid (GPC a alta temperatura y DSC). Las medidas promedio de pesos moleculares en polímeros (M_n) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) se realizaron en un sistema cromatográfico de exclusión con detector dual de alta temperatura (SEC). El sistema SEC era un PL-GPC220 de Waters 150c instrument (Milford, MA) que usa dos detectores online: un viscosímetro diferencial (150R DV) y un refratómetro diferencial (DRI) como detector de concentración. Los valores de masas moleculares reportadas han sido obtenidas con un detector DV con calibración universal.

Tabla I-1: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	μ_{eff} (m.B)	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Esc. /Rto.	COLOR	λ (nm) ε (A M ^{□□□} □ C m ⁻¹)	IR ^b
FeCl₂(DME)	5.6 ^d	21.50 (22.15)	4.72 (4.65)		150/ 99 %	Blanco	n.d.	ν (C-O) = 1095, 1056, 1029
C3^e	5.5 ^d	n.d.			1.8/ 60 %	Azul	686 (2278)	ν (C=N) = 1615, 1586
C4^e	5.28 ^d	65.21 (65.51)	4.76 (4.79)	7.39 (7.39)	100/ 99 %	Verde	715 (2394)-	ν (C=N) = 1623, 1589
C5^e	5.24 ^d	n.d.			20/ 99 %	Azul	701 (1756)	ν (C=N) = 1620, 1587
C6^e	n.d.	n.d.			2/ 90 %	Azul	704 (1272)	ν (C=N) = 1589, 1559, 1528
C7^e	5.7 ^d	62.22 (63.06)	6.23 (6.39)	7.53 (7.61)	4/ 81 %	Azul	696 (3238)	ν (C=N) = 1625, 1587
C7	5.5 ^d	53.95 (54.32)	5.27 (5.50)	6.60 (6.55)	2/ 71 %	Azul	686 (2643)	ν (C=N) = 1613, 1584
C8^e	n.d.	n.d.			2/ 92 %	Azul	695,6 (2150)	ν (C=N) = 1605, 1557
C9	n.d.	n.d.			0.4/ 60 %	Azul	717 (1523)	ν (C=N) = 1627, 1551

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c determinado en disolución por el método de Evans. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-2: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	μ_{eff} (m.B)	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Esc. /Rto.	COLOR	λ (nm) ε (A M ⁻¹ cm ⁻¹)	IR ^b
C10	5.33 ^d	n.d.			1.5/ 43 %	Azul	674 (1298)	ν (C=N) = 1605, 1579
C11^e	n.d.	53.55 (53.13)	4.74 (4.46)	7.87 (7.44)	28/ 99 %	Azul	709 (1811)	ν (C=N) = 1627, 1590
C12^e	n.d.	45.56 (45.91)	3.67 (3.85)	5.97 (6.42)	5/ 80 %	Azul	705 (793)	ν (C=N) = 1630, 1595
C13	n.d.	n.d.			3/ 84 %	Morado	707 (1497)	ν (C=N) = 1620, 1589
C14	5.5	35.44 (35.25)	2.33 (2.44)	5.15 (5.36)	1.5/ 67 %	Azul-verdoso	710 (2360)	ν (C=N) = 1615, 1582, 1550
C17	n.d.	60.11 (60.51)	5.91 (5.48)	7.17 (8.47)	1.4/ 93 %	Azul	714 (2574)	ν (C=N) = 1627, 1588
C18	n.d.	61.01 (61.20)	6.05 (5.73)	7.04 (8.23)	0.8/ 78 %	Azul	708 (1526)	ν (C=N) = 1625, 1588
C19	n.d.	62.45 (62.71)	6.24 (5.83)	6.98 (7.83)	2/ 90 %	Morado	715 (2042)	ν (C=N) = 1626, 1588
C20	n.d.	62.37 (63.18)	5.29 (5.11)	7.56 (7.89)	1.4/ 77 %	Verde	718 (2079)	ν (C=N) = 1620, 1587

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c determinado en disolución por el método de Evans.^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-3: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	μ_{eff} (m.B)	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Esc./Rto.	COLOR	$\lambda(\text{nm})$ $\varepsilon (\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	IR ^b
C21	n.d.	63.29 (63.76)	5.89 (5.35)	6.61 (7.69)	2.5/ 91 %	Azul-verdoso	709 (2193)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1625, 1588$
C22	4.97 ^d	60.85 (61.85)	5.81 (5.96)	7.71 (8.01)	0.8/ 60 %	Azul	708 (1872)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1621, 1587$
C23	n.d.	65.64 (64.54)	5.833 (5.24)	7.42 (7.53)	1/ 82 %	Verde	705 (925)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1619, 1587$
C24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.3/ 35 %	Azul	703 (1719)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1627, 1604, 1583$
C25	n.d.	59.44 (61.20)	5.62 (5.73)	7.90 (8.23)	0.5/ 36 %	Verde	n.d.	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1623, 1585$
C41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6/ 80 %	Verde	n.d.	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1613, 1587$
C42^e	5.5 ^d	n.d.	n.d.	n.d.	0.8/ 23 %	Azul	696 (2140)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1619, 1585$

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm^{-1} . ^c determinado en disolución por el método de Evans.^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-4: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	μ_{eff} (m.B)	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Esc./Rto.	COLOR	$\lambda(\text{nm})$ $\varepsilon (\text{A M}^{\square\square\square\square}\square\text{C}$ m^{-1})	IR ^b
C27^e	n.d.	61.62 (61.85)	6.21 (5.96)	7.46 (8.01)	0.7/ 79 %	Verde disuelto Gris sólido	739 (437)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1589$
C28	5.5 ^d	67.83 (68.11)	6.22 (6.02)	6.54 (6.44)	6/ 98 %	Verde	717 (2330)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1607, 1581$
C29	5.48	65.39 (66.04)	7.29 (7.44)	6.36 (6.60)	1.5/ 77 %	Azul	697 (2400)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1575$
C30	5.22	66.39 (67.63)	7.42 (8.00)	6.05 (6.07)	1/ 65 %	Azul	696 (2648)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1573$
C33	n.d.	58.24 (61.42)	7.53 (8.03)	4.77 (5.00)	3.4/ 71 %	Verde	699 (1261)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1613, 1582$ $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1263$
C34	n.d.	60.29 (61.42)	7.80 (8.03)	5.05 (5.00)	1.8/ 84 %	Verde	n.d.	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1617, 1585$ $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1257$
C35	n.d.	60.16 (62.93)	8.13 (8.43)	4.51 (4.68)	2.5/ 83 %	Verde	702 (1962)	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1612, 1580$ $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1255$
C36	n.d.	61.33 (62.20)	8.10 (8.24)	5.04 (5.00)	0.5/ 58 %	Verde	n.d.	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1613, 1581$ $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1255$
C37	n.d.	60.37 (60.80)	6.83 (6.42)	6.04 (6.86)	61 %	Azul claro	n.d.	$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1615, 1582$ $\nu(\text{OH}) = 3386$

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm^{-1} . ^c determinado en disolución por el método de Evans. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética. ^e compuesto conocido.

Tabla I-5: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	μ_{eff} (m.B)	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Esc. /Rto.	COLOR	λ (nm) ϵ (A M ⁻¹ cm ⁻¹) ^c	IR ^b
C38	5.39 ^d	n.d			1.2/ 85 %	Verde	689 (1337)	ν (C=N) = 1625, 1580
C39	5.24 ^d	68.55 (68.77)	7.35 (7.07)	6.07 (6.02)	1/ 45 %	Azul	689 (2731)	ν (C=N) = 1593
C40	5.2 ^d	65.11 (66.67)	7.12 (7.30)	6.12 (6.48)	0.8/ 40 %	Azul	692 (2484)	ν (C=N) = 1595
D38	4.76	69.15 (69.44)	7.50 (7.45)	5.11 (5.65)	1/ 58 %	Marrón- Naranja	λ = 361 (1466) λ = 444 (650) λ = 705 (126)	ν (C=N) = 1597
D39	4.97	67.89 (68.47)	6.87 (7.04)	5.72 (5.99)	0.8/ 46 %	Marrón- Naranja	λ = 367 (2121) λ = 444 (948) λ = 703 (189)	ν (C=N) = 1597
D40	4.8 ^d	65.79 (66.36)	7.29 (7.27)	6.24 (6.45)	0.9/ 54 %	Marrón Naranja		ν (C=N) = 1597
D8	4.6 ^d	64.82 (64.81)	7.43 (7.09)	6.15 (6.87)	1/ 76 %	Marrón	λ = 364 (1403) λ = 447 (574) λ = 701 (135)	ν (C=N) = 1617, 1581
C43	5.15 ^d	66.31 (66.67)	6.99 (7.42)	5.85 (5.42)	0.6/ 50 %	Azul		ν (C=N) = 1589

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c determinado en disolución por el método de Evans. ^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética.

Tabla I6: Datos analíticos y espectroscópicos

COMPUESTO	μ_{eff} (m.B)	ANÁLISIS ELEMENTAL (%) ^a			Esc. /Rto.	COLOR	λ (nm) ϵ (A M ^{□□□□} C m ⁻¹)	IR ^b
F	5.37 ^d	37.73 (37.28)	3.58 (3.13)	4.55 (4.83)	140/ 77 %	Morado	552 (91)	ν (C=N) = 1588 ν (C=O) = 1675
F* THF	4.92 ^d	49.50 (48.16)	5.26 (5.66)	3.88 (3.74)	6.4/ 52 %	Morado	¿?	ν (C=N) = 1590 ν (C=O) = 1667
G15	n.d.	54.14 (54.20)	5.40 (5.46)	5.91 (6.32)	45.7/ 99 %	Azul	707 (722)	ν (C=N) = 1618, 1589 ν (C=O) = 1671
G16e	5.9 ^d	n.d.			0.65/ 99 %	Azul	702 (823)	ν (C=N) = 1611 ν (C=O) = 1666
H4	n.d.	62.03 (61.67)	4.52 (4.51)	6.97 (6.96)	4/ 78 %	Naranja	n.d.	ν (C=N) = 1620, 1584
H6	5.9 ^d	57.53 (57.93)	5.69 (5.58)	7.23 (7.51)	5.2/ 88 %	Naranja	368 (7872)	ν (C=N) = 1615, 1584
I4a	n.d.	56.97 (57.07)	3.52 (3.49)	5.02. (5.40)	1.2/ 63 %	Negro	n.d.	ν (C=N) = 1624, 1586
I4b	5.96 ^d	68.85 (71.76)	6.00 (5.58)	4.91. (4.91)	1.2/ 33 %	Negro	n.d.	ν (C=N) = 1623, 1585
I6a	5.8 ^d	54.81 (53.95)	4.46 (4.25)	5.45 (5.72)	2.4/ 68 %	Violeta-negro	n.d.	ν (C=N) = 1619, 1585

^a Valores calculados entre paréntesis. ^b Emulsión en nujol. Valores en cm⁻¹. ^c determinado en disolución por el método de Evans.^d Determinado en estado sólido usando la balanza magnética.

Tabla I-A: Complejos de Fe(II) y Co(II) con ligandos BIP simétricos (sin isómeros)

	Anillo piridina		R-C=N	R ₁ =R ₅				R ₂ =R ₄	R ₃		
				Grupo Isopropilo		Metilo	H	H	Metilo	H	
	H3	H4		CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH ₃	H
C5 300	83.72 (34)	35.26 (41)	-21.5 (38)				12.06 (88)	16.01 (20)	-11.29 (16)		
C6 400	83.64 (83)	34.26 (94)	-21.96 (81)				12.82 (128)	15.73 (58)	21.99 (52)		
C8 400	81.88 (48)	82.41 (33)	-37.65 (39)	-5.34 (68)	-6.39 (22)	22.57 (281)		14.95 (22)	-10.94 (22)		
D8 300	116.53 (78)	49.71 (37)	4.52 (36)	-17.41 (23)	-18.44 (64)	-83.90 (243)		10.02 (23)	-8.68 (23)		
C12 400	84.89 (156)	28.77 (186)	-20.16 (181)				13.14 (168)	16.63 (37)			

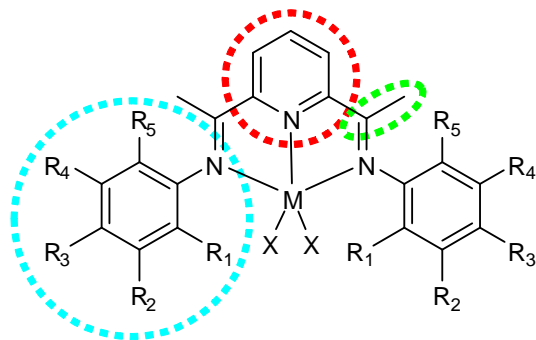


Tabla I-A

Tabla I-B

Claves para la lectura de las tablas de RMN

- Todos los espectros estan realizados en CD₂Cl₂ salvo que se especifique otro disolvente.
- Los compuestos ordenados según su semejanza estructural.
- En aquellos casos en que el compuesto existe como una mezcla de isómeros se ha procurado separar sus señales , aunque no siempre es posible distinguirlos. En estos casos se proporciona un listado único para ambos isómeros.
- En este caso, no siempre los isómeros son distinguibles.
- En la columna inicial amarilla se indica el código de compuesto y el campo del instrumento.
- Para cada señal se especifica su desplazamiento químico (ppm) y su anchura media (entre paréntesis).
- n.d.: la señal no ha podido ser asignada

Tabla I-B: Complejos Fe(II) con ligandos BIP simétricos (con isómeros)

	Anillo de piridina		R-C=N	R ₁		R ₅				R ₂ =R ₄	R ₃			
				Metilo	H	Fenilo	Grupo isopropilo		^t Butilo	H	Metilo	H	^t Butilo	
	H ₃	H ₄		CH ₃	CH ₃	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃	
C3 300	79.03 (138)	67.41 (404)	-24.02 (326)		-45.23 (427)					-2.13 (271)	17.13 (79) 6.1 (271)		-14.44 (165)	
C4a y s 300	79.59 (36)	41.99 (39)	-24.99 (52)	23.72 (80)		17.23 11.20 -0.11 -2.59					19.25 (18)		-13.91 (44)	
	79.52	40.10	-25.07 (s)	20.31							9.13 (18)		-13.99 (s)	
C7a 400	81.29 (41)	60.87 (44)	-29.87 (34)	8.19 (99)			-2.24 (54)	-4.91 (18)	-16.23 (280)		15.96 (19) 15.10 (19)		-11.03 (25)	
C7s 400	81.04 (47)	60.34 (28)	-29.17 (34)	5.03 (104)			4.58 (52)	-5.37 (18)	-11.61 (280)		16.59 (20) 14.37 (21)		-10.96 (19)	
C7a 400	76.09 (51)	71.06 (29)	-26.13 (29)	8.94 (107)			2.02 (50)	-4.09 (19)	n.d.		15.91 (23) 15.16 (18)		-11.52 (17)	
C7s 400	75.87 (39)	72.48 (28)	-26.65 (34)	10.60 (117)			-0.03 (47)	-4.17 (22)	n.d.		15.81 (21) 15.49 (18)		-11.52 (s)	
C9a 300	86.57 (40)	35.39 (26)	-23.70 (23)	2.98 (69)							20.40 (18) 12.25 (14)		-11.6 (18)	
C9s 300	83.57	34.90	-21.26	8.79							19.03 (22) 15.74 (18)		-10.83	
C10a 400	83.61(139)	52.22 (364)	-17.07 (88)	-5.96 (202)						1.64 (10)	16.42 (19) 8.75 (19)			-7.67 (190)
C10s 400	88.42	45.62 (127)	-15.54 (18)	3.86 (85)						2.35 (7)	13.54 (12) 12.55 (22)			-13.04 (115)
C11a y s 400	85.49	33.31 (31)	-20.99	9.15 (87)							19.65 12.32 18.69 15.44 (12)	22.55		
	83.08 (37)	31.38	-23.37 (29)	3.78								22.34 (8)		
C13a 500	84.54 (73)	39.75 (92)	-26.31 (76)	1.49 (116)							19.69 (36) 11.62 (31)	22.56 (21)		
C13s 500	81.67 (82)	38.20 (128)	-23.51 (85)	10.90 (134)							17.79 (34) 16.02 (34)	22.7 (27)		
C14a 400	88.14 (63)	38.23 (227)	-27.10 (66)	1.72							21.03 (15) 12.52 (54)			
C14s 400	84.40	36.70	-23.50	10.96 (120)							19.05 (22) 17.01 (27)			

Tabla I-C: Complejos Intermedios tipo G de Fe(II)

	Anillo piridina		R-C=O	R-C=N	R ₁ =R ₅			R ₂ =R ₄	R ₃	
			CH ₃	CH ₃	Grupo Isopropilo		Metilo	H	Metilo	H
	H3	H4			CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃	H
G15 300	87.86 (54) 74.28 (45)	-3.74 (44)	40.58 (56)	-17.90 (44)	12.62 (75)			9.66 (19)	17.71 (12)	
G16 300	88.34 (50) 73.96 (43)	8.24 (40)	34.88 (48)	-23.19 (40)	0.47 (18) -7.69 (65)	n.d.		9.21 (21)	-13.91 (21)	

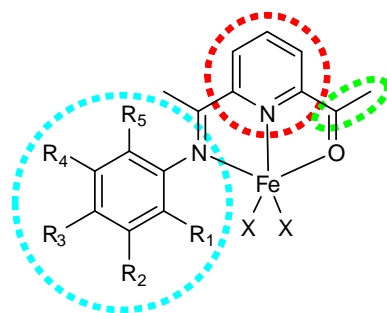


Tabla I-C

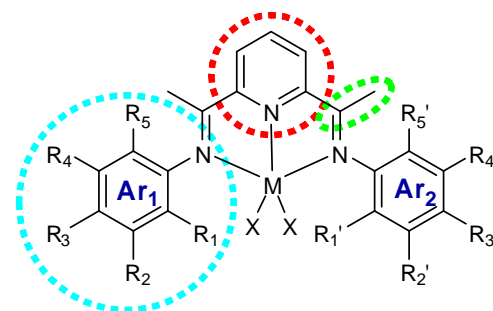


Tabla I-D

Tabla I-D: Complejos Fe(II) con ligandos BIP no simétricos.

	Anillo piridina			R-C=N	Ar ₁				Ar ₂												
									R ₁						R ₂	R ₃	R ₄		R ₅		
					R ₁ =R ₅	R ₂ =R ₄	R ₃		Fenilo	Grupo Isopropilo		Grupo etilo		Metilo	H	H	H	Metilo	H	Metilo	H
	H3	H4	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₂	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	
C17 300	84.35 (53) 81.40 (50)	18.49 (48)	-2.22 (40) -32.2 (42)	22.06 (190) 10.97 (146)	18.13 (22) 14.00 (25)	20.84 (15)							14.63 (75)		17.56 (80)	-12.50 (25)		12.9		-16.18 (120)	
C18 400	82.22 (27) 81.15 (34)	31.78 (70)	-8.86 (37) -30.60 (37)	23.14 (225) n.d.	16.93 (18) n.d.	21.36 (6)					-0.94 (21)	n.d.			18.56 (177)	-13.09 (18)		n.d.		-19.41 (130)	
C22 400	81.41 (85) 80.12 (85)	30.75 (91)	-12.50 (54) -25.30 (73)	24.11 (207) 5.03 (244)	15.98 (55) 12.33 (55)	21.61			6.22 (244) -4.35 (140)	n.d.					19.43 (140)	-12.50 (54)		11.85 (146)		-19.54 (158)	
C23 300	84.34 (66) 83.52 (62)	22.44 (84)	-7.42 (44) -27.64 (47)	21.89 6.59	18.57 (22) 9.30 (29)	21.91 (15)		7.46 (15) 7.12 (29) 2.16 (22)							19.67 (44)	-11.01 (29)		12.37 (44)		-33.35 (208)	
C24 400	83.84 (39) 81.30 (36)	41.51 (34)	-13.25 (34) -30.46 (39)	25.02 (576)	17.22 (22) 8.58 (24)	22.4 (15)									20.04 (488)	-13.94 (24)		n.d.		-33.68 (154)	
C25 400	83.22 (70) 81.13 (68)	24.33 (129)	-5.64 (73) -31.51 (76)	22.36 (158) 9.50 (147)	18.01 (85) 12.66 (80)	21.11 (32)							9.5 (147)		17.67 (39)	-13.18 (41)	-6.42 (39)			-17.45 (156)	
C41 400	85.05 (66) 81.97 (66)	28.57 (185)	-0.91 (78) -40.49 (83)	24.19 (318) 6.03 (54)	20.04 (24) 11.59 (39)	21.23 (17)									18.29 (198)	-13.61 (37)		13.06 (100)		-25.54 (183)	
C42 400	81.87 (59) 79.75 (61)	66.92 (132)	-27.60 (66) -35.31 (68)	8.1 (98)	15.73 (24)		-10.32 (19)		-3.69 (61) -4.77 (22)	-18.00 (264)					14.91 (22)	-12.01 (22)		R2	R1		
																		R ₄ y R ₅			
C19 300	82.76 (51) 80.90 (47)	4.19? (73)	-5.82 (36) -28.33 (40)	23.00 (157) 9.63 (135)	18.16 (66) 12.64 (66)	20.81 (15)								-16.97 (143)	19.35 (55)	-13.22 (22)	n.d.	n.d.	-4.59 (80)	-4.91 (80)	
C20 300	83.61 (62) 79.92 (62)	21.82 (22)	0.55 (44) -36.29 (40)	19.42 (249) 13.06 (164)	16.03 (32) 11.96 (22)	20.64 (15)								-20.72? (40)	15.79 (22)	-14.51 (29)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
C21 300	82.69 (66) 80.70 (66)	25.79 (80)	-12.04 (47) -28.92 (51)	23.47 (95) 10.77 (102)	16.27 (22) 13.92 (22)	21.46 (22)							15.6 (110)		19.84 (29)	-12.40 (32)	10.78 (29)	4.91 (29)	-0.63 (29)		

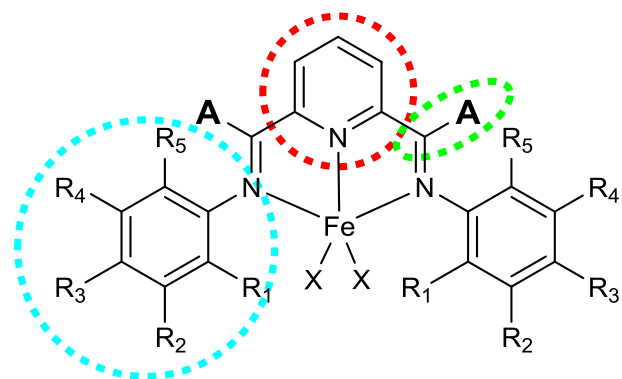


Tabla I-E
Tabla I-F

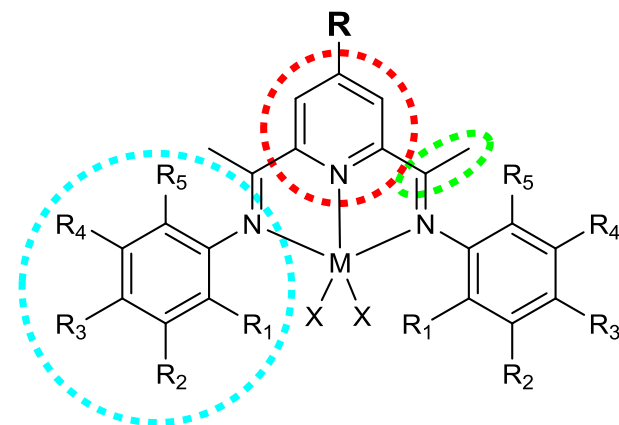


Tabla I-G
Tabla I-H

Tabla I-E: Complejos Fe(II) con ligandos BIP sustituidos en la función imina o en el anillo central.

	Anillo piridina		R-C=N			R ₁		R ₅				R ₂ , R ₄	R ₃		
						Metilo	H	Fenilo	Grupo Isopropilo		^t Bu	H	Metilo	H	^t Bu
	H3	H4	CH ₃	CH ₂	H	CH ₃	H	Varios H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃	H	CH3	H	(CH ₃) ₃
C27 400	63.63(195)	n.d.	173.4 (3600)			12.4 (183)			1.12 (116)		n.d.		14.76 (49)	-6.12 (57)	
C28a	81.68 (64)	37.41 (102)	-1.13 (21)	-0.43 (34) -2.42 (73) -2.78 (24)		21.79 (120)		9.64 5.10 (24) 4.88 (64)				17.92 (27) 11.66 (20)	-14.23 (30)		
C28s	39.14 (110)		-1.03 (20)	-0.06 (41) -0.20 (72) -2.01 (79)		25.95 (114)		8.53 (52) 3.86 (56) 3.69 (24)				20.00 (26) 9.65 (24)	-14.11 (29)		
C29a 300	83.27 (55)	77.16 (27)	-1.46 (18)	n.d.		4.77 (128)			-3.79 (23)	-13.77 (69)	-15.30 (275)	16.24 (27) 14.21	-11.96 (37)		
C29s 300	82.94 (50)	79.46 (27)	-1.19 (23)	n.d.		n.d.			-4.30 (18)	n.d.	n.d.	16.36 (23) 14.21 (23)			
C30 300	81.7 (57)	88.64 (39)	0.31 (16)	5.56 (43) 1.91 (27) -4.02 (46)					-7.11 (18)	-8.88 (112)	-26.88 (300)	14.63 (21)	-11.02 (18)		

Tabla I-F: Complejos Fe(II) con ligandos BIP con sustituyentes silóxido en la función imina (A=R-O-Si-R₃)

	Anillo piridina		R ₃ -Si-O						O-R	R-R	R-C=N	R ₁ =R ₅	R ₂ =R ₄	R ₃
			Grupo Isopropilo		Grupo etilo		^t Bu	Metilo						
	H3	H4	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃	H	CH ₃
C33 500	84.18 (69)	40.11 (65)			0.46 (38)	-0.38 (47)			7.58 (79)	-3.82 (58)	1.78 (44)	12.33 (173)	15.44 (47)	22.58 (41)
C34 300	84.87 (62)	40.15 (99)					0.56 (7)	-0.67 (7)	7.64 (51)	-3.81 (33)	1.82 (15)	12.46 (113)	15.51 (18)	22.76 (11)
C35 400	85.13 (90)	42.93 (81)	0.25 (93)	0.9 (96)	0.25 (93)	-0.17			6.77 (91)	-0.5 -4.09 (76)	1.33 (65)	12.87 (152)	15.56 (62)	23.07 (59)
C36 300	85.51 (55)	39.77 (41)					0.18 (119)	-0.7 (10)	7.16 (47)	-0.48 (24) -4.09 (37)	1.36 (18)	13.22 (123)	15.84 (23)	23.19 (15)
C37 300	86.05 (95)	40.18 (456)							7.54 (62)	-3.41 (44)	1.78 (29)	12.43 (106)	15.58 (22)	22.95 (18)

Tabla I-G: Complejos Fe(II) con ligandos BIP derivatizados en el anillo central.

	Piridina	R					R-C=N	R ₁ =R ₅				R ₂ =R ₄	R ₃
		Grupo neofilo						Grupo Isopirilo		Metilo	H	H	H
	H3	H4	H3	H2	C(Me) ₂	CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H
C38 300	84.6 (156)	7.25 (32)	11.08 (37)	8.65 (32)	5.04 (37)	-13.74 (105)	-27.39 (170)	-4.83 (87)	-6.13 (41)	-23.07 (344)		14.6 (37)	-10.33 (41)
D38 400	114.83 (92)	8.70 (17)	26.04 (17)	20.15 (21)	14.66 (15)	10.84 (22)	2.10 (34)	-18.86 (29)	-88.32 (270)			8.09 (18)	-9.41 (22)
		Grupo bencilo											
		H4	H3	H2		CH ₂							
C39 300	83.4 (41)	9.31 (18)	13.22 (18)	9.68 (18)		-35.04 (14)	-32.74 (36)	-5.58 (55)	-6.76 (18)	-25.16 (234)		14.45 (189)	-10.59 (23)
D39 300	116.28 (71)	12.61 (16)	24.1 (16)	24 (16)		14.5 (16)	3.37 (27)	-18.62 (14)	-19.52 (66)	-88.74 (255)		8.91 (18)	-9.18 (27)
		Grupo alilo											
		CH ₂ =	=CH			CH ₂							
C40 400	83.83 (83)	13.79 (44); 10.32 (34); 7.20 (24)				-31.09 (68)	-30.24 (78)	-5.44 (73)	-6.59 (29)	-24.56 (290)		14.29 (24)	-10.50 (24)
D40	116.26 (117)	25.35 (71); 19.74 (51); 15.42(47)				23.49 (47)	3.40 (68)	-18.66 (47)	-19.45 (108)	-89.09 (438)		8.9 (51)	-9.17 (53)

Tabla I-H: Complejos Fe(II) con ligandos BIP derivatizados en el anillo central.

	Piridina	R					R-C=N	R ₁ =R ₅					R ₂ =R ₄	R ₃
		Grupo neofilo						Grupo Isopirilo			Metilo	H	H	H
		H3	H4	H3	H2	C(Me) ₂		CH ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H
C43s 400	82.91 (53)	7.05 (17)	8.77 (15)	7.41 (18)	2.98 (8)	-4.10 (23)	-17.48 (45)	-3.77 (19)	3.74 (46)	-8.26 (267)	6.21 (93)		16.29 (19) 14.76 (19)	-9.43 (20)
C43a 400	83.18 (53)	7.05 (17)	8.71 (15)	7.37 (18)	3.04 (8) 2.69 (8)	-4.10 (23)	-17.48 (45)	-3.77 (19)	-1.66 (46)	-14.10 (267)	9.60 (93)		16.14 (19) 14.86 (19)	-9.43 (20)

BIBLIOGRAFÍA USADA EN “MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES”

- ^A Kern, R. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 1105
- ² Boudjouk, P. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1592.
- ³ Blake, A. J.; Lavery, A. J.; Hyde, T. I.; Schroeder, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 965.
- ⁴ Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Piironen, U.; Lehmus, P.; Repo, T.; Leskela, M. J. *Organomet. Chem.* **2002**, 648, 55.
- ⁵ Babik, S. T.; Fink, G.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 209.
- ⁶ Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.
- ⁷ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- ⁸ Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, Andrew J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2221.
- ⁹ Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stroemberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728.
- ¹⁰ Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 222, 9.
- ¹¹ Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules*, **1999**, 32, 2120.
- ¹² Schmidt, R.; Welch, M. B.; Palackal, S. J.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 179, 155.
- ¹³ Z. Ma, Z.; Wang, H.; Qiu, J.; Xu, D.; Hu, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1280.
- ^{A4} Kolb, P.; Demuth, D.; Newsam, J. M.; Smith, M. A.; Sundermann, A.; Schunk, S. A.; Bettonville, S.; Breulet, J.; Francoi. P.; *Macrom. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 280.
- ^{A5} Small, B. L.; Brookhart, M.; Bemmett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4049.
- ¹⁶ Hiya, K.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2003**, 36, 7916.
- ¹⁷ Görl, C.; Alt, H. G.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4580.
- ^{A8} Paulino, I.S.; Schuchardt, U. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 211, 55.
- ¹⁹ Kaul, F.A.R.; Puchta, G.T.; Shneider, H.; Bielert, F.; Mihalios, D.; Herrmann, W.A. *Organometallics* **2002**, 21, 74

²⁰ Greene, T.W. *Protective Groups in Organic Síntesis*, **1981**, cap. 2, 39

²¹ Hurst, D. T.; McInness, A. G. *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 2004.

²² Hallgreen, J. E.; Eschbach, C. S.; Seyferth, D. J. *Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2547.

²³ Cámpora, J.; Pérez, C. M.; Rodríguez-Delgado, A.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2007**, 26, 1104.

CONCLUSIONES

Conclusiones

1) Los ligandos BIP con estructura simétrica se preparan con altos rendimientos por condensación de dos equivalente de la anilina correspondiente con un equivalente de 2,6-diacetilpiridina. Sin embargo los rendimientos en la preparación de los ligandos BIP con estructura asimétrica a través del método de doble condensación suelen ser menores y en ocasiones, dependiendo de los sustituyentes que poseen la segunda condensación, no se produce. Se ha podido optimizar un método “template” a través de la formación de complejos de Fe(II), que permite obtener ligandos simétricos y no simétricos a grandes escalas y con muy buenos rendimientos

2) A través de una reacción de descomplejación (metátesis de ligandos con piridina), se pueden obtener los ligandos BIP con altos rendimientos.

3) La reacción de distintos haluros de hierro con ligandos del tipo BIP genera complejos halogenados con estequiometría Fe:ligando 1:1 (FeCl_nL). Se ha realizado un screening de este tipo de complejos con variaciones en diferentes partes de la estructura de ligando. El objetivo ha sido diseñar un sistema dual de polimerización con FeBIP/Metaloceno para generar polietilenos con distintas propiedades de resistencia al agrietado. Esta síntesis ha generado 4 tipos de catalizadores BIP: con estructura simétrica, no simétrica, con modificaciones en el grupo metilo de la imina y con capacidad de inmovilizarse a superficies de sílice. El catalizador objetivo buscado debía generar polietilenos de bajo peso molecular (M_w de 170.000) pero con un valor de M_n que no bajase de 10.000 y sin perder su actividad catalítica. Se han generado cerca de 50 complejos distintos para dicho estudio.

4) Se ha conseguido encontrar varios complejos que cumplen con las especificaciones de productividad, de M_w y M_n deseadas para ser utilizados en la producción de polímeros bimodales. Son los complejos C4, C11, C17 y C28. Las pruebas en la planta de REPSOL permiten obtener un plástico de polietileno en un mismo reactor con propiedades similares a los plásticos con las mismas especificaciones técnicas obtenidos de mezclas físicas de los dos polietilenos generados por separado.

- 5) Se han preparado complejos de Fe y Co con ligandos BIP modificados en anillo de piridina con grupos alquilo que han sido probados como catalizadores en la polimerización de etileno obteniendo valores de actividades similares a las de los análogos no modificados. Este resultado difiere del obtenido en la bibliografía con complejos funcionalizados en la misma posición con grupos más electronegativos, cuya actividad es significativamente menor. Los polímeros obtenidos presentan similitudes en valores de M_n y M_w salvo cuando el sustituyente es el grupo alilo, que además presenta diferencias claras de solubilidad.
- 6) En el transcurso de la síntesis y caracterización de estos complejos, a través de la espectroscopía de RMN de ^1H de compuestos paramagnéticos, se ha conseguido detectar y analizar el fenómeno de atropoisomería en ligandos y complejos que poseen distintos sustituyentes en las posiciones orto de los anillos aromáticos del ligando BIP.
- 7) Este estudio ha permitido identificar 3 grupos de compuestos en función del impedimento estérico que provocan dichos sustituyentes. Un primer grupo, con sustituyentes voluminosos que generan una interconversión lenta entre sus isómeros en disolución y que pueden ser separados parcial o totalmente; un segundo grupo en el que dependiendo de los sustituyentes, produce un intercambio lento entre isómeros a escala de tiempo de RMN pero demasiado rápido para su aislamiento y un tercer grupo de complejos que exhiben una rotación libre de los grupos arilo a temperatura ambiente.
- 8) El tratamiento de los isómeros syn/anti en presencia de propeno permite obtener polipropileno predominantemente isotáctico por lo que está de acuerdo con el hecho de que la mayor parte de la estereoselectividad generada procede de un mecanismo de control iso-específico del final de cadena (chain-end control).